

EINFLUSS
EINER SCHERSTRÖMUNG
AUF DEN PHASENÜBERGANG
FLÜSSIG $\longrightarrow$ FEST

von

Nikolaus Herdegen
aus Uttenreuth

Diss. Erlangen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

EINFLUSS
EINER SCHERSTRÖMUNG
AUF DEN PHASENÜBERGANG
FLÜSSIG $\longrightarrow$ FEST

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Nikolaus Herdegen

aus Uttenreuth

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

12.11.1984

Vorsitzender der

Promotionskommission:

Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter:

Professor Dr. S. Hess

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. C. Toepffer

Se non è vero, è molto ben trovato

(G. Bruno, Gli eroici furori)

INHALTSVERZEICHNIS

<u>Abstract</u>	1
<u>Einleitung</u>	3
<u>Zusammenfassung</u>	9
1) <u>Allgemeine Bemerkungen und Definitionen</u>	17
1.1) Orientierungsverteilungsfunktion	17
1.2) Anisotropie und Ordnungsparameter	18
1.3) Zusammenhang zwischen Paarkorrelations- und Orientierungsverteilungsfunktion	20
2) <u>FOKKER-PLANCK-Gleichung für die Orientierungsverteilungsfunktion</u>	22
2.1) Mikroskopische Modellvorstellung	22
2.2) Diskussion der FOKKER-PLANCK-Gleichung	24
2.3) Stationäre Gleichgewichtslösung und Molekularfeldterm	27
2.4) Zur Ableitung der FOKKER-PLANCK-Gleichung	30

3)	<u>Darstellung der FOKKER-PLANCK-Gleichung im sphärischen Tensorformalismus</u>	31
3.1)	Entwicklung der Orientierungsverteilungs- funktion nach Kugelflächenfunktionen	31
3.2)	Deformations- und Molekularfeldterm	34
3.3)	Gekoppeltes Gleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten	38
4)	<u>Kubisch Harmonische als symmetrie- angepaßte Basisfunktionen</u>	40
4.1)	Symmetrie der Orientierungsverteilungsfunktion	40
4.2)	Kubisch Harmonische Funktionen	42
4.3)	Transformation: $Y_{lm} \rightarrow P_{ly}$	47
5)	<u>Phasenübergang im Gleichgewicht</u>	52
5.1)	FOKKER-PLANCK-Gleichung im stationären Fall ohne äußere Störung	54
5.2)	Potentialfunktion und Übergang	62
	5.2.1) Diskussion des Potentials	62
	5.2.2) Phänomenologische Betrachtung zur Potentialfunktion	68
5.3)	Vergleich mit der selbstkonsistenten Gleichgewichtslösung	71
	5.3.1) Vergleich am Übergangspunkt	72
	5.3.2) Vergleich am Wendepunkt	74
5.4)	Skalierte Variable	77

6)	<u>Auswirkungen einer Scherströmung auf den Phasenübergang</u>	82
----	--	----

6.1)	Ebene COUETTE-Strömung	82
6.2)	FOKKER-PLANCK-Gleichung mit Geschwindigkeitsgradient	
6.2.1)	Diskussion der zusätzlichen Beiträge	86
6.2.2)	Relaxation in die geordnete Phase	90
6.2.3)	Stärkeparameter des Deformationsterms	96
6.2.4)	Endgültiges Gleichungssystem bei Anwesenheit einer Scherströmung	98
6.3)	Diskussion der Scherratenabhängigkeit	100
6.3.1)	Verzerrung der kristallinen Struktur	100
6.3.2)	Orientierungsverteilungsfunktion in der xy-Ebene	117
6.3.3)	Absenkung der Phasenübergangstemperatur	123
6.4)	Kompakte Darstellung der Gleichungen für b_{41} , b_{42} und b_{49}	128

	<u>Anhang</u>	131
--	---------------	-----

A.1)	Ableitung der FOKKER-PLANCK-Gleichung aus einer LANGEVIN-Gleichung	132
A.2)	Deformations- und Molekularfeldterm in sphärischer Darstellung	137
A.3)	Kugelflächenfunktionen für $l = 0, 1, 2, 3, 4, 6$	143
A.4)	Kubisch Harmonische für $l = 0, 2, 4, 6, 8$	146
A.5)	Gleichungen für relevante b_{ly} im Nichtgleichgewicht	150

	<u>Literaturverzeichnis</u>	153
--	-----------------------------	-----

A B S T R A C T

The starting-point is a nonlinear Fokker-Planck-equation for the orientational distribution function. Torques exerted on structures consisting of two particles and their "bond-directions" by a molecular field and by the gradient of the flow velocity are taken into account. A tensorial order parameter associated with the anisotropy of the distribution function is introduced. Making use of symmetry arguments via the appropriate set of symmetry-adapted functions the phase transition liquid-solid can be treated for cubic solids in thermal equilibrium as well as in the presence of a shear flow. The stationary solutions are zero and nonzero values of the order parameter corresponding to the liquid state and to a simple cubic crystal respectively which are the stable states, depending on whether T is above or below the transition temperature. There exist also metastable states. According to the rotational and the deformational part of the velocity gradient the influence of a shear flow leads to distortions of the distribution function until at a certain value of the shear rate the ordered state is destroyed. Furthermore the transition temperature is lowered and the transition value of the order parameter in the ordered phase is raised as a consequence of the flow gradient.

E I N L E I T U N G

Phasenübergänge zählen zu den faszinierendsten Phänomenen, was von jeher zu einer intensiven Beschäftigung der physikalischen Forschung mit diesem weitgespannten Themenkreis geführt hat. Gerade in den letzten Jahren ist eine Vielzahl von Arbeiten erschienen, die sich mit der Theorie der Phasenübergänge auseinandersetzen und unter Beweis stellen, daß dieses Gebiet nach wie vor aktuell ist. Es sind vielfältige Versuche unternommen worden vor allem in mikroskopischer Hinsicht, z.B. mit dem zweidimensionalen ISING-Modell, Zugang zu diesen Problemen zu finden. Oft greift man auch auf makroskopisch-phänomenologische Beschreibungsmethoden zurück. Hier wäre vor allem die LANDAU-Theorie des Phasenübergangs /1/ zu nennen, die mit relativ bescheidenem mathematischen Aufwand recht vernünftige Resultate liefert. Es hat in jüngerer Zeit aber auch eine Reihe bemerkenswerter Fortschritte gegeben, wie etwa an der Verleihung des Nobelpreises an WILSON /2/ im Jahr 1982 zu sehen ist. Seine Untersuchungen über die Renormierungsgruppe und kritische Phänomene betreffen allerdings die kontinuierlichen Phasenübergänge zweiter Ordnung und nicht die uns interessierenden Übergänge erster Ordnung.

Einer der augenfälligsten Unterschiede zwischen Flüssigkeit und kristallinem Festkörper besteht auf mikroskopischer Ebene in der völlig verschiedenartigen Anordnung der

Atome in der Umgebung eines beliebig herausgegriffenen Referenzatoms. Um dieses Unterscheidungsmerkmal auszunutzen, haben HESS /3/ und unabhängig davon MITUS und PATASHINSKII /4/ einen tensoriellen Ordnungsparameter eingeführt, der ein Maß für die Anisotropie und die Symmetrie der Orientierungsverteilung der "Bindungsrichtungen" in der ersten Koordinationsschale darstellt. Im Fall kubischer Symmetrie ist der einfachst mögliche Ordnungsparameter ein Tensor vierter Stufe, dessen Funktion der des "alignment-Tensors" (zweite Stufe) bei nematischen flüssigen Kristallen entspricht /5 - 8/. Der Phasenübergang flüssig --> fest wird durch eine sprunghafte Änderung dieses Ordnungsparameters von Null auf einen nichtverschwindenden Wert gekennzeichnet, Translationsfreiheitsgrade werden nicht explizit untersucht. NELSON und TONER /9/ machen von dieser Methode Gebrauch, fassen aber die geordnete Phase als Mesophase mit lokaler Ordnung der "Bindungsrichtungen" auf, die durch zusätzliche Betrachtung der Translationseigenschaften vom Festkörper abgegrenzt werden kann, etwa im Sinne der Abfolge isotrop-nematisch-smektisch in flüssigen Kristallen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß man durch Anlegen einer Scherströmung das Gefrieren einer Flüssigkeit verzögern kann; der Phasenübergang erfolgt dann erst bei einer etwas tieferen Temperatur als sonst (so wird niemand bezweifeln, daß in einem schnell strömenden Fluß Temperaturen knapp unter Null Grad Celsius möglich sind, ohne daß er zufriert). Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diesen Sachverhalt theoretisch zu beschreiben. Das dabei benutzte Verfahren ist nicht auf den Fall reiner Flüssigkeiten beschränkt, sondern kann mit geeigneten Modifikationen

auch auf kolloidale Flüssigkeiten und Kristalle angewendet werden, für die eine zunehmende Zahl interessanter experimenteller Ergebnisse verfügbar wird /10 - 12/. Von besonderer Bedeutung im Zusammenhang mit dem Problem des Einflusses einer Scherströmung auf das Gefrieren ist das von ACKERSON und CLARK /13/ experimentell untersuchte "scherinduzierte" Schmelzen einer kolloidalen Modellsubstanz, die sowohl eine flüssigkeitsartige als auch eine kristallartige Struktur annehmen kann. Nachdem sich im Rahmen der Behandlung des Phasenübergangs isotrop --> nematisch bei flüssigen Kristallen FOKKER-PLANCK-Gleichungen als sehr effektiv erwiesen haben /14/, wird diese Vorgehensweise auf den uns interessierenden Übergang flüssig --> fest erweitert. Diese phänomenologische Beschreibung basiert auf der oben angesprochenen Methode, Flüssigkeit und Festkörper mit Hilfe der Anisotropie der ersten Koordinationsschale zu unterscheiden. Der dazu eingeführte Ordnungsparameter ist ein Tensor vierter Stufe (kubische Symmetrie vorausgesetzt), da die hier zu betrachtenden Ausrichtungsstrukturen wesentlich komplizierter als bei Flüssigkristallen sind, wo die Ausrichtung der stäbchenförmigen Teilchen durch den Einheitsvektor in Richtung der langen Achse, den sog. "Direktor", charakterisiert wird. In beiden Fällen wird die Behandlung eines Phasenübergangs allerdings erst dadurch ermöglicht, daß die FOKKER-PLANCK-Gleichung gegenüber herkömmlichen kinetischen Gleichungen um einen sog. Molekularfeldterm erweitert wird, der die Auswirkung einer ausgerichteten Umgebung, also das kollektive Verhalten der Teilchen berücksichtigt. Eine solche Theorie muß die MAIER-SAUPE-Gleichgewichtstheorie /15/ enthalten. Im Unterschied zur thermostatischen Gleichgewichtstheorie liefert sie außer-

dem eine dynamische Beschreibung der Annäherung an den geordneten Zustand (kristalline Phase). Sie kann darüber hinaus Aussagen über die Einwirkung einer von außen aufgeprägten, irreversiblen Störung, wie etwa die einer Scherströmung, machen. Die Gleichung kann selbstverständlich nicht die Dynamik des Phasenübergangs selbst beschreiben, sie kann aber sehr wohl Auskunft darüber geben, unter welchen äußeren Gegebenheiten ein Phasenübergang auftritt und wie eine Scherströmung diese Situation beeinflusst und zu Modifikationen führt.

Der Nachteil der verwendeten Methode ist, daß gewisse phänomenologische Größen in Kauf genommen werden müssen. Es handelt sich dabei um die Relaxationszeit in den isotropen Zustand sowie Koeffizienten, die die Stärke der in der Gleichung auftretenden, mikroskopisch motivierbaren Drehmomente charakterisieren. Die sicherlich anspruchsvolle Aufgabe, einen Zusammenhang zwischen diesen Parametern und dem mikroskopischen Wechselwirkungspotential abzuleiten und so einen quantitativen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zu ermöglichen, bleibt ein Ziel zukünftiger Forschung.

Der Erfolg der vorliegenden Arbeit beruht nicht zuletzt auf der Ausnutzung der Gittersymmetrie in der kristallinen Phase. Für die hierbei untersuchten kubischen Gitter geschieht dies durch Verwendung der von VON DER LAGE und BETHE eingeführten Kubisch Harmonischen Funktionen /16/ als System symmetrie-angepaßter Basisfunktionen. Erst dadurch wird es möglich, von einem komplexen, gekoppelten, nichtlinearen Gleichungssystem zu handlichen Gleichungen zu gelangen - und das auch und vor allem bei Anwesenheit

einer äußeren Störung (Scherströmung). Es ist besonders hervorzuheben, daß diese extrem effiziente Technik viel allgemeiner anwendbar - da keineswegs auf einen speziellen Typ von Gittersymmetrie beschränkt - ist. Die dann anstelle der Kubisch Harmonischen Funktionen zu verwendenden Basisfunktionen findet man z.B. bei BELL /17/, der dafür auch den Begriff "Gitterharmonische" geprägt hat.

Für den Autor ist das Faszinierendste an dieser Arbeit, daß trotz des streckenweise erheblichen Rechenaufwandes die am Ende erhaltenen Ergebnisse dem anschaulichen Verständnis klar zugänglich sind, also durch den mathematischen Apparat der Blick auf die physikalische Realität nicht verstellt wird, was in der Theoretischen Physik nicht selbstverständlich ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Phasenübergang flüssig --> fest sowohl im Gleichgewicht als auch die Modifikationen, die eine von außen angelegte Scherströmung verursacht. Die dazu durchgeführten Rechnungen basieren auf einer Bewegungsgleichung für die Orientierungsverteilungsfunktion (OVF) in der ersten Koordinationsschale.

Die vorgestellten Überlegungen spalten von ihrer Grobstruktur her in drei Teile auf: die Kapitel 1, 2, 3, 4 bilden den ersten Teil, in dem die Grundlagen für Teil 2 (Kap. 5), in dem der Phasenübergang im Gleichgewicht behandelt wird, und für Teil 3 (Kap. 6), der die Auswirkungen eines Geschwindigkeitsfeldes vom COUETTE-Typ auf diesen Phasenübergang untersucht, gelegt werden.

Im ersten Teil wird eine kinetische Bewegungsgleichung für die OVF der Teilchen vom Typ einer FOKKER-PLANCK-Gleichung (FPG) vorgestellt und aufgezeigt, wie man daraus zu äquivalenten Gleichungssystemen für die Entwicklungskoeffizienten der OVF nach geeigneten Basissätzen gelangt. Dabei handelt es sich zum einen um die Kugelflächenfunktionen, zum anderen - im Hinblick auf die später ausgewählte Gittersymmetrie - um die Kubisch Harmonischen Funktionen /16/.

In Kapitel 1 wird zunächst die OVF als die auf die erste Koordinationsschale beschränkte Paarkorrelationsfunktion

eingeführt. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, zu einer bestimmten Zeit und in einer bestimmten Richtung einen nächsten Nachbarn eines beliebig herausgegriffenen Referenzteilchens anzutreffen. Flüssigkeit und kristalliner Festkörper können nun bequem durch einen, mit der Anisotropie der OVF verknüpften, tensoriellen Ordnungsparameter unterschieden werden.

Im nächsten Kapitel wird die FOKKER-PLANCK-Gleichung als Beschreibungsgrundlage diskutiert. Die darin auftretenden Terme entsprechen den verschiedenen, durch mikroskopische Modellvorstellungen motivierbaren Drehmomenten, denen Strukturen, die aus zwei Teilchen und ihrer "Bindungsrichtung" bestehen, in einer Flüssigkeit nahe am Phasenübergang ausgesetzt sind. Von besonderer Bedeutung ist dabei der sog. "Molekularfeldterm", der dem Einfluß einer ausgerichteten Umgebung im Sinne einer "Mean-Field-Theorie" Rechnung trägt. Er ist für den Phasenübergang essentiell und sorgt dafür, daß die Gleichung nichtlinear wird. Um den bekannten Formalismus zur Verkopplung sphärischer Tensoren verwenden zu können, werden in Kap. 3 folgende Schritte unternommen: die OVF wird nach Kugelflächenfunktionen entwickelt und von sämtlichen Termen der Gleichung werden die sphärischen Komponenten durch Vektorkopplung aufgebaut. Die Wirkung des in der Gleichung vorkommenden Differentialoperators $\underline{L}$ ist durch dessen Analogie zum quantenmechanischen Drehimpulsoperator bekannt. Damit erhält man aus der ursprünglichen Bewegungsgleichung für die OVF ein unendliches, gekoppeltes, nichtlineares Gleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten nach Kugelfunktionen.

Kapitel 4 zeigt, wie sich die Gittersymmetrie in der geordneten Phase auf die OVF überträgt, was bei Verwendung

eines an die jeweilige Symmetrie angepaßten Satzes von Basisfunktionen enorme Vereinfachungen ermöglicht. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden Substanzen untersucht, die kubische Gitter bilden. Die entsprechenden symmetrieangepaßten Funktionen sind die Kubisch Harmonischen Funktionen (KHF) /16/. Es wird gezeigt, wie diese Funktionen in eine für unsere Zwecke geeignete Form gebracht werden und man damit das Gleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten nach Kugelfunktionen in ein äquivalentes System für diejenigen nach KHF transformieren kann.

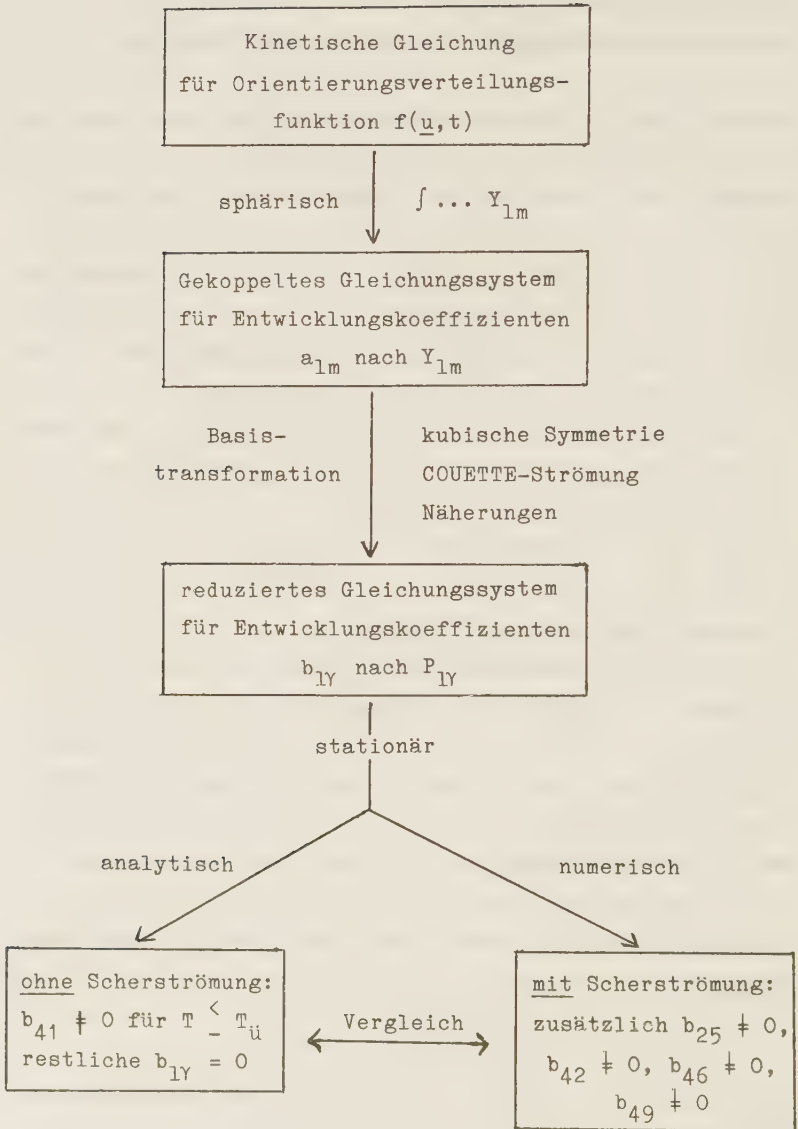
Teil 2 untersucht, wie man im stationären Fall mit dem in Teil 1 gewonnenen Gleichungssystem den Phasenübergang im Gleichgewicht, also ohne äußere Störung, beschreiben kann. Aus Symmetriegründen können nur totalsymmetrische KHF beitragen. Es erweist sich aber als unumgänglich, die Beiträge der Tensorstufen sechs und acht mitzunehmen. Die Koeffizientengleichung für den Ordnungsparameter nimmt damit die Gestalt eines Polynoms dritten Grades an. Wegen der unverzichtbaren Forderung wenigstens lokaler Relaxation auch in die geordnete Phase, muß eine "Potentialfunktion" existieren, die den thermodynamischen Stabilitätsbedingungen genügt, und deren Ableitung nach dem Ordnungsparameter die oben erwähnte Gleichung liefert. Eine phänomenologische Betrachtungsweise zeigt, daß diese "Potentialfunktion" bis auf unwesentliche Vorfaktoren die GIBBS'sche Freie Energie ist. Anhand einer Auftragung dieses "Potentials" gegen den Ordnungsparameter findet man folgendes Verhalten: bei hohen Temperaturen ist die isotrope Phase die einzig mögliche, ab einer bestimmten Temperatur T_w (Potentialwendepunkt) kann es zusätzlich eine metastabile geordnete Phase geben, erreicht man $T_{\bar{u}}$

(Übergangspunkt), so tauschen beide Phasen die Rollen, bis schließlich unterhalb T^* nur noch die kristalline Phase erlaubt ist. Der Wert des Ordnungsparameters am Übergangspunkt ist positiv, was dem Übergang in ein einfach kubisches Gitter entspricht. Da die exakte stationäre Gleichgewichtslösung der FPG bekannt ist, lassen sich die Werte von Temperatur und Ordnungsparameter sowohl am Übergangspunkt als auch am Wendepunkt zur Kontrolle in die exakte Mittelwertsformel einsetzen. Es zeigt sich, daß die erhaltenen Werte sehr gut damit verträglich sind. Durch Verwendung skalierter Variabler für Temperatur und Ordnungsparameter läßt sich das "Potential" in eine sehr allgemeine, für alle derartigen Potentialansätze gültige Form bringen, wodurch man auch zu einer eingängigen graphischen Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Phasenübergangs gelangt.

Im letzten Teil der Arbeit werden die Modifikationen des Phasenübergangs aufgrund einer äußeren Scherströmung am Beispiel einer einfach zu handhabenden Strömungsgeometrie behandelt.

Zunächst werden die Eigenschaften der nachfolgend verwendeten ebenen COUETTE-Strömung kurz besprochen. Die jetzt wirksame Störung führt zu einem Symmetrieverlust, der sich dadurch äußert, daß nun auch KHF mit niedrigerer Symmetrie beitragen können. Nach ausgiebiger Diskussion der verwendeten Näherungen gelangt man zu einem gekoppelten Gleichungssystem für fünf Entwicklungskoeffizienten, das - wie im Gleichgewicht - in ein Polynom dritten Grades im Ordnungsparameter umgewandelt werden kann. Im Unterschied dazu sind jetzt aber die Polynomkoeffizienten scherratenabhängig. Im wesentlichen werden damit zwei Aspekte

diskutiert: einmal läßt sich zeigen, wie die OVF in der geordneten Phase gemäß der Aufspaltung des Geschwindigkeitsgradiententensors in seine Bestandteile sowohl gedreht als deformiert wird, bis die kristalline Struktur schließlich bei einem kritischen Wert der Scherrate zerfällt. Stets werden auch die Wirkungen der einzelnen Anteile des Geschwindigkeitsgradiententensors, also die Fälle einer reinen Rotations- bzw. reinen Deformationsströmung untersucht. Anhand einer graphischen Darstellung der relevanten KHF läßt sich die Wirkung des Strömungsfeldes, die sich in der Scherratenabhängigkeit der zugehörigen Entwicklungskoeffizienten (Mittelwerte) äußert, sehr anschaulich interpretieren. Die Auftragung der gesamten OVF bei unterschiedlichen Werten der Scherrate vervollständigt diesen Teil der Diskussion. Ein weiterer Gesichtspunkt ergibt sich, wenn für nicht allzu große Scherraten an dem im Gleichgewicht gültigen Potentialkonzept festgehalten wird. Damit läßt sich zeigen, daß Temperaturerniedrigung dem Einfluß der Strömung auf das "Potential" entgegenwirkt, ihn also kompensieren kann. Das hat zur Konsequenz, daß die Scherströmung zu einer Absenkung der Phasenübergangstemperatur führt. Der zugehörige Übergangswert des Ordnungsparameters ist (nach Überwindung dieser "Hürde") größer als im Gleichgewichtsfall. Schließlich ist, wie zu erwarten, auch die Relaxationszeit in die geordnete Phase durch die Wirkung der Strömung länger geworden.



1) Allgemeine Bemerkungen und Definitionen

In einer Flüssigkeit bzw. einem kristallinen Festkörper, bestehend aus sphärischen Teilchen, wird ein beliebiges davon als Referenzteilchen aufgefaßt. Welches man auswählt, ist in der Tat egal, da jedes Atom (Molekül) eines (im Idealfall unendlich ausgedehnten) Einkristalls wegen der Translationssymmetrie des Gitters - ebenso wie ein Atom (Molekül) in einer isotropen Flüssigkeit - im Mittel die gleiche Umgebung "sieht".

1.1) Orientierungsverteilungsfunktion

Sei $\underline{u}$ ein Einheitsvektor, der vom Referenzteilchen aus in jede Richtung zeigen kann. Der Ausdruck $f(\underline{u}, t) d^2u$ soll nun die Wahrscheinlichkeit angeben, zur Zeit t im Raumwinkel-element d^2u um $\underline{u}$ einen nächsten Nachbarn des betreffenden Atoms zu finden. Die Größe $f(\underline{u}, t)$ ist also die - auf die erste Koordinationsschale beschränkte - Orientierungsverteilungsfunktion (OVF), die außer von der Richtung $\underline{u}$ nur noch von der Zeit abhängt.

Wie üblich sei $f(\underline{u}, t)$ gemäß

$$\int f(\underline{u}, t) d^2u = 1 \quad (1.1)$$

auf 1 normiert.

Durch die Klammer $\langle \dots \rangle$ wird der Mittelwert von Funktionen $\psi = \psi(\underline{u})$ bezeichnet; man erhält ihn als

$$\langle \psi \rangle = \int \psi(\underline{u}) f(\underline{u}) d^2u . \quad (1.2)$$

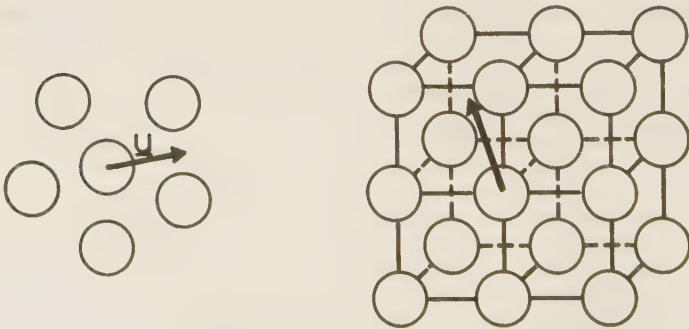
1.2) Anisotropie und Ordnungsparameter

In einer Flüssigkeit im Gleichgewicht bei Abwesenheit äußerer Felder ist die Wahrscheinlichkeit, einen nächsten Nachbarn des Referenzatoms zu finden, für alle Richtungen gleich groß, jedenfalls solange es sich nicht um eine nematische Flüssigkeit oder einen Flüssigkristall handelt. Die Orientierungsverteilungsfunktion muß folglich isotrop sein, was unter Verwendung der Normierung (1.1)

$$f = f_0 = \frac{1}{4\pi} \quad (1.3)$$

liefert.

In einem kristallinen Festkörper befinden sich die nächsten Nachbaratome im Gegensatz dazu mit größter Wahrscheinlichkeit in ganz bestimmten Richtungen. Dieser Situation entspricht natürlich eine ausgeprägte Anisotropie der Verteilungsfunktion.



a) Flüssigkeit

b) Festkörper

Bild 1: Nächste Nachbarn in Flüssigkeit und Festkörper

Die Kenntnis der Verteilungsfunktion, insbesondere ihres anisotropen Anteils, versetzt den Betrachter in die Lage, klar zu trennen, ob Flüssigkeit oder Festkörper vorliegen. Damit liegt es nahe, einen Ordnungsparameter einzuführen (wird ausführlich in 4.2 behandelt), der eng mit der Anisotropie von f verknüpft ist.

Da die Beziehung $f(\underline{u}) = f(-\underline{u})$ gelten muß, die Richtungen $\underline{u}$ und $-\underline{u}$ also gleichwertig sind, dürfen in der Entwicklung von f nach dem vollständigen System symmetrisch irreduzibler kartesischer Tensoren

$$f = f_0 + \xi_1 \langle \underline{u} \rangle \cdot \underline{u} + \xi_2 \langle \underline{uu} \rangle : \underline{uu} + \xi_3 \langle \underline{uuu} \rangle : \underline{uuu} + \dots \quad (1.4)$$

nur die Entwicklungstensoren gerader Stufe beitragen. Der Ordnungsparameter kann deshalb nicht vektorieller, sondern muß tensorieller Art sein. Später wird sich herausstellen, daß der anisotrope Beitrag zu f im Fall kubischer Symmetrie aus Tensoren der Stufe vier und höher besteht.

Dieser Ordnungsparameter dient im folgenden Sinne als Indikator für die flüssige bzw. feste Phase:

$$\begin{aligned} \text{Ordnungsparameter} &= \text{Null} & \hat{=} & \text{flüssig} \\ \text{Ordnungsparameter} &\neq \text{Null} & \hat{=} & \text{kristallin} \end{aligned}$$

Der Phasenübergang flüssig $\rightarrow$ fest wird demgemäß durch eine sprunghafte Änderung des Parameters von Null auf einen endlichen Wert angezeigt.

1.3) Zusammenhang zwischen Paarkorrelations- und Orientierungsverteilungsfunktion

Die Paarkorrelationsfunktion $g(\underline{r})$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, neben einem im Ursprung befindlichen Teilchen ein zweites am Ort $\underline{r}$ anzutreffen, beschreibt also eine Dichte im "Zweiteilchenraum".

Im Fall einer Flüssigkeit im Gleichgewicht ist g isotrop:

$$g(\underline{r}) = g_{eq}(r) \quad (1.5)$$

und sieht typischerweise wie in Bild 2 aus.

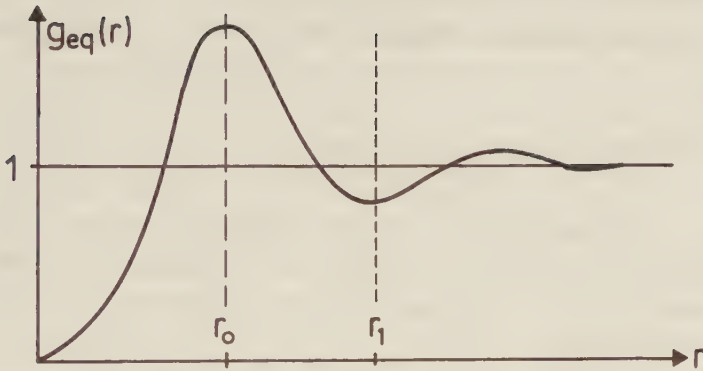
Die Orientierungsverteilungsfunktion $f(\hat{r})$ geht aus der Paarkorrelationsfunktion $g(\underline{r})$ formal durch Integration über r hervor:

$$f(\hat{r}) = \frac{\int g(r\hat{r}) h(r) r^2 dr}{\int h(r) r^2 dr} \quad (1.6)$$

Die Gewichtsfunktion $h(r)$ ist dabei derart zu wählen, daß sie für $r > r_1$ verschwindet, also als Filter wirkt, der nur für die erste Koordinationsschale durchlässig ist. Denkbar wäre im einfachsten Fall etwa die Stufenfunktion, also $h(r) = \theta(r_1 - r)$.

- a) relevante Abstände
in der ersten
Koordinationsschale





b) Paarkorrelationsfunktion einer
Flüssigkeit im Gleichgewicht

Bild 2: Paarkorrelationsfunktion in
der ersten Koordinationsschale

Die Orientierungsverteilungsfunktion $f(\hat{r})$ enthält somit eine gegenüber $g(r)$ eingeschränkte Information, da sie nur etwas über die Verteilung der nächsten Nachbarn, also die erste Koordinationsschale, aussagt.

2) FOKKER-PLANCK-Gleichung für die Orientierungsverteilungsfunktion

2.1) Mikroskopische Modellvorstellung

Die Aufstellung einer kinetischen Gleichung, die das zeitliche Verhalten der OVF beschreibt, basiert auf gewissen mikroskopischen Vorstellungen, die zunächst kurz erläutert werden sollen.

Befindet sich die Flüssigkeit nahe am Phasenübergang flüssig --> fest, so beginnen sich Korrelationen zwischen den Teilchen auszubilden, die die freie Beweglichkeit der Teilchen untereinander einschränken. Im einfachsten Fall wird es sich dabei um Zweierstrukturen, bestehend aus zwei Atomen und ihrer "Bindungsrichtung", handeln. Natürlich müssen auch Korrelationen mit mehreren Mitglieðern, z.B. eine Siebenerstruktur eines Zentralteilchens mit sechs nächsten Nachbarn, in Betracht gezogen werden.

Zweierstruktur



Siebenerstruktur

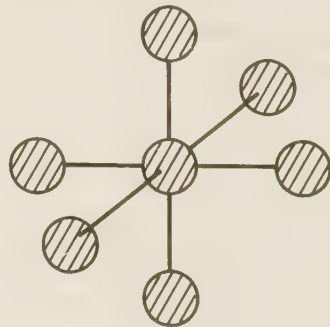


Bild 3: Strukturen nahe am Phasenübergang

Diese Strukturen seien nun verschiedenen Drehmomenten unterworfen, wodurch sie in Rotation versetzt bzw. deformiert werden können. Solche Drehmomente werden beispielsweise durch ein der Flüssigkeit von außen aufgeprägtes Geschwindigkeitsfeld oder die Wirkung einer ausgerichteten Umgebung (dadurch wird das kollektive Verhalten der Teilchen in die Überlegungen einbezogen!) hervorgerufen. Damit ist wiederum eine zeitliche Veränderung der Verteilungsfunktion verbunden. Berücksichtigung aller auftretenden Drehmomente führt in Analogie zur Behandlung des Phasenübergangs isotrop --> nematisch bei Flüssigkristallen /14/ auf die erwünschte Bewegungsgleichung für $f(\underline{u}, t)$.

2.2) Diskussion der FOKKER-PLANCK-Gleichung

Ausgangspunkt für alle weiteren Überlegungen ist - im eben angesprochenen Sinne - folgende kinetische Gleichung vom FOKKER-PLANCK-Typ:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \underline{\omega} \cdot \underline{\mathcal{L}} f - w \underline{\mathcal{L}} \cdot \{ \underline{\mathcal{L}} f + \alpha [\underline{u} \times (\underline{u} \cdot \overline{\nabla v})] f \\ + \beta [\underline{u} \times (\overline{uuu} : \underline{a})] f \} = 0 . \end{aligned} \quad (2.1)$$

Dabei bedeuten:

- $\underline{v}$: mittlere lokale Geschwindigkeit der Flüssigkeit
- $\underline{\omega} := \frac{1}{2} \nabla \times \underline{v}$: mittlere lokale Winkelgeschwindigkeit der Flüssigkeit
- $\underline{\mathcal{L}} := \underline{u} \times \frac{\partial}{\partial \underline{u}}$: Differentialoperator, der die infinitesimale Drehung beschreibt - analog dem quantenmechanischen Drehimpulsoperator
- w : Orientierungsrelaxationskoeffizient, proportional zu einer inversen Relaxationszeit
- α, β : Stärkeparameter der jeweiligen Drehmomente
- $\cdot$: Verallgemeinertes Skalarprodukt, Kontraktion über drei Tensorindizes
- $\underline{\underline{a}} \sim \langle \overline{uuu} \rangle$: Mittelwert des symmetrisch irreduziblen Tensors $\overline{uuu}$

Das Symbol $\overline{\dots}$ bezeichnet den symmetrisch irreduziblen Anteil des betreffenden Tensors, z.B.

$$\overline{ab} = \frac{1}{2} (\underline{ab} + \underline{ba}) - \frac{1}{3} a \cdot b \underline{\underline{\delta}} \quad (2.2)$$

für die aus den Komponenten der beiden Vektoren $\underline{a}$ und $\underline{b}$ aufgebaute Dyade.

Der zweite Term gibt die zeitliche Änderung von f , die durch die Rotation der betrachteten Struktur mit Winkelgeschwindigkeit $\underline{\omega}$ zusammen mit der gesamten Flüssigkeitsumgebung zustandekommt, an. Der dritte Term beschreibt die Orientierungsdiffusion (BROWN'sche Bewegung), ist also Ausdruck der Tendenz, vorhandene Vorzugsrichtungen abzubauen. Erster und dritter Term alleine würden somit eine reine, von äußeren Einflüssen unbehelligte Orientierungsrelaxation beschreiben. Der vierte Term, der den symmetrisch irreduziblen Anteil des Geschwindigkeitsgradiententensors enthält, rührt von der Deformationswirkung des Geschwindigkeitsfeldes mittels Reibungskräften her. Dieser Term und derjenige, der $\underline{\omega}$ enthält, tragen dem Einfluß der Scherströmung auf die OVF und damit auf den Phasenübergang Rechnung.

Der letzte Term schließlich entspricht dem Drehmoment, verursacht von einer anisotropen Umgebung im Sinne einer Molekularfeldtheorie und ist für den Phasenübergang essentiell. Hier tritt mit $\underline{a}$ der Mittelwert des symmetrisch irreduziblen Tensors vierter Stufe, gebildet aus dem Einheitsvektor $\underline{u}$, auf. Das steht damit in Zusammenhang, daß bei der später ausschließlich betrachteten kubischen Symmetrie $\underline{a}$ den dominierenden anisotropen Beitrag zu f liefert; mit anderen Worten: der Molekularfeldterm ist von vorneherein an die später ausgewählte Symmetriesituation angepaßt. Da der Tensor $\underline{a}$, der in diesem Term explizit auftritt, seinerseits ein Mittelwert bezüglich f ist, wird die FOKKER-PLANCK-Gleichung durch den Molekularfeldterm (MFT) nichtlinear.

Die Gleichung enthält keine Terme, die der Temperaturerhöhung des Systems durch Dissipation Rechnung tragen. Derartige Beiträge wären quadratisch im Geschwindigkeitsgradiententensor ($\overline{\nabla v} : \overline{\nabla v}$), weshalb sie gegenüber denen, die den Einfluß der Scherströmung beschreiben, vernachlässigt werden können. Aufgrund ihrer Untersuchungen des "scherinduzierten" Schmelzens einer Modellschmelze /13/ stellen ACKERSON und CLARK in diesem Zusammenhang fest, daß das Schmelzen des ursprünglichen Kristalls kein thermischer Effekt ist, da die von der Scherströmung an der Probe verrichtete Arbeit nur eine unwesentliche Temperaturerhöhung zur Folge hat.

Darüber hinaus kann man von der Annahme ausgehen, daß die entstehende Reibungswärme sofort an die Umgebung abgegeben wird, das System somit als isotherm angesehen werden darf, was durch den Kontakt mit einem Wärmebad auch gut realisierbar sein dürfte.

Die betrachtete Gleichung ist semimikroskopisch, auch manchmal "mesoskopisch" genannt, insofern, als die in der Gleichung auftretenden Drehmomente zwar aus mikroskopischen Modellvorstellungen heraus motivierbar sind, jedoch sowohl der Zusammenhang der inversen Relaxationszeit w , als auch der Stärkeparameter α und β mit dem interatomaren Wechselwirkungspotential i.a. nicht bekannt ist.

2.3) Stationäre Gleichgewichtslösung und Molekularfeldterm

Bei Fehlen einer Scherströmung ($\underline{\omega} = 0$, $\overline{\nabla \mathbf{v}} = 0$) lautet die FPG im stationären Fall ($\frac{\partial f}{\partial t} = 0$)

$$-\underline{w} \underline{\mathcal{L}} \cdot \{ \underline{\mathcal{L}} f_{eq} + \beta [\underline{u} \times (\overline{uuu}) :: \underline{a}] \} f_{eq} = 0 . \quad (2.3)$$

Gleichung (2.3) ist erfüllt, wenn die geschweifte Klammer verschwindet, wenn also

$$\underline{\mathcal{L}} f_{eq} = - \beta f_{eq} \underline{I}_u . \quad (2.4)$$

Durch Anwendung der Rechenregeln für kartesische Tensoren (findet man in /18/), läßt sich die folgende Beziehung herleiten:

$$\underline{\mathcal{L}} \left[\frac{\beta}{4} \overline{uuuu} :: \underline{a} \right] = \beta [\underline{u} \times (\overline{uuu}) :: \underline{a}] = \beta \underline{I}_u . \quad (2.5)$$

Mit Hilfe von (2.5) sieht man leicht, daß

$$f_{eq} \sim \exp \left[- \frac{\beta}{4} \overline{uuuu} :: \underline{a} \right] \quad (2.6)$$

die Lösung der Gleichung (2.3), also die Gleichgewichtsverteilungsfunktion ist.

Im thermischen Gleichgewicht hat man andererseits die kanonische Verteilung vorliegen. Es muß deshalb

$$f_{eq} \sim \exp \left(- \frac{H_u}{kT} \right) \quad (2.7)$$

gelten, woraus durch Vergleich mit (2.6) folgt, daß der durch die Ausrichtung der Umgebung verursachte Anteil der HAMILTONFUNKTION durch

$$H_U(\underline{u}) = \frac{\beta kT}{4} \overline{uuuu} :: \underline{a} \sim \overline{uuuu} :: \langle \overline{uuuu} \rangle \quad (2.8)$$

beschrieben wird; das im Molekularfeldterm enthaltene Drehmoment kann dann durch

$$\underline{I}_U \sim \underline{L} H_U \quad (2.9)$$

aus H_U abgeleitet werden.

Übrigens besteht auch die Möglichkeit, das im $\overline{\nabla v}$ -Term enthaltene Drehmoment

$$\underline{I}_H = \underline{u} \times (\underline{u} \cdot \overline{\nabla v}) \quad (2.10)$$

gemäß

$$\underline{I}_H \sim \underline{L} H_H \quad (2.11)$$

aus einem, vom symmetrisch irreduziblen Anteil des Geschwindigkeitsgradiententensors abhängigen Bestandteil

$$H_H = \overline{uu} : \overline{\nabla v} \quad (2.12)$$

des HAMILTONOPERATORS zu gewinnen, wobei der Index "H" für "hydrodynamisch" steht.

Im folgenden wird obiger Ansatz für H_U plausibel gemacht. Der zu betrachtende Anteil der HAMILTONFUNKTION muß sicherlich eine Funktion des Einheitsvektors $\underline{u}$ sein. Da H_U andererseits eine skalare Größe ist, läßt sich die Funktion nach dem vollständigen Satz symmetrisch irreduzibler $\underline{u}$ -Tensoren entwickeln

$$H_U(\underline{u}) = \sum_l \xi_l \overline{u_{\mu_1} \dots u_{\mu_l}} \otimes a_{\mu_1 \dots \mu_l}, \quad (2.13)$$

wobei die $a_{\mu_1 \dots \mu_l}$ - Tensoren die Mittelwerte der $\overline{u_{\mu_1 \dots \mu_l}}$ - Tensoren sind und das Symbol $\odot$ für die Kontraktion über alle l Indizes steht. Im Fall der kubischen Symmetrie, der später ausschließlich untersucht wird (genauer siehe Kap. 4), verschwinden alle $a_{\mu_1 \dots \mu_l}$ mit $l < 4$ und auch alle mit ungeraden l . Vernachlässigung der Beiträge mit höherer Tensorstufe ($l \geq 6$) führt dann zwangsläufig auf den Ansatz (2.8). Beschreitet man den umgekehrten Weg und geht von dem eben begründeten Ausdruck für H_U aus, so ist nach dem Gesagten der Molekularfeldterm selbstkonsistent in die FPG eingebracht worden. Das so gewählte H_U ist also spezifisch für kubische Symmetrie und sollte als Minimalansatz, d.h. einfachst mögliche Art der Beschreibung verstanden werden. Ein umfassenderer Ansatz müßte noch weitere Beiträge beinhalten, die $a_{\mu_1 \dots \mu_l}$ - Tensoren sechster, achter und höherer Stufen implizieren.

An dieser Stelle soll auf einen weiteren Punkt hingewiesen werden, der in der späteren Diskussion des Phasenübergangs entscheidende Bedeutung erlangen wird. Die bisher als Stärkeparameter bezeichnete Größe β ist, wie der Vergleich von (2.6) und (2.7) zeigt, umgekehrt proportional zur Temperatur des Systems. Weiter sieht man aus (2.6), daß β dimensionslos sein muß, d.h.

$$\beta \sim \frac{T^*}{T}, \quad (2.14)$$

wo die charakteristische Temperatur T^* (siehe auch 5.2.2) durch die mikroskopische Wechselwirkung bestimmt ist. Die Proportionalitätskonstante ist eine reine Zahl und wird in Kap. 5 geeignet festgelegt. Auf diese Weise tritt die Temperatur in der FPG auf und spielt damit, wie erwartet, eine wichtige Rolle als Parameter beim Phasenübergang.

2.4) Zur Ableitung der FPG

Eine kinetische Gleichung, die sich von der hier verwendeten (2.1) nur durch das Fehlen des Molekularfeldterms unterscheidet, wurde bereits 1943 von PETERLIN und STUART /19/ und 1972 von POKROVSKII /20/ beim Studium der Strömungsausrichtung kolloidaler Lösungen verwendet. HESS /14/ hat 1976 zur Beschreibung der Strömungsausrichtung in flüssigen Kristallen eine FOKKER-PLANCK-Gleichung analoger Struktur benutzt, wobei lediglich anstelle des bei uns auftretenden Molekularfeldterms, der den Tensor a (vierte Stufe) enthält, sein Pendant in Form eines Tensors zweiter Stufe auftritt.

Es erscheint vernünftig, die in 2.1 angesprochenen verschiedenen möglichen Strukturen unter die Zweierstruktur zu subsumieren. Dann läßt sich die von uns verwendete FPG bis auf den Molekularfeldterm, der seinerseits ja bereits in Abschnitt 2.3 genauer besprochen wurde, aus einer LANGEVIN-Gleichung gewinnen. Eine solche Ableitung, die relativ wenige weitere Annahmen benötigt, ist in Anhang A.1 angegeben. Das zugrunde liegende Prinzip hat bereits HESS /21/ umrissen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Drehmomente aus einem geeigneten Potential V als $\sum_{i=1}^2 \mathbf{r}_i \times \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i}$ abzuleiten. Die kinetische Gleichung (2.1) hat offensichtlich die Struktur einer FPG, da sie sowohl einen verallgemeinerten Strömungsterm $((\omega \cdot \underline{\underline{L}})f)$, als auch einen Diffusionsterm $(w \underline{\underline{L}} \cdot (\underline{\underline{L}} f))$ enthält und deswegen z.B. unter die von DE GROOT und MAZUR /22/ angegebene Form eingeordnet werden kann.

3) Darstellung der FPG im sphärischen Tensorformalismus

3.1) Entwicklung der OVF nach Kugelflächenfunktionen

Um die FPG nun auszuwerten, wird f nach dem vollständigen Funktionensystem der Kugelflächenfunktionen entwickelt:

$$f(\underline{u}, t) = \sum_{\ell} \sum_m a_{\ell m}^*(t) Y_{\ell m}(\underline{u}) \quad (3.1)$$

Mit Hilfe der Orthonormalität der $Y_{\ell m}$ erkennt man sofort, daß die Entwicklungskoeffizienten gemäß (1.2) die Mittelwerte der entsprechenden Funktionen sind

$$a_{\ell m} = \langle Y_{\ell m} \rangle \quad (3.2)$$

Die normierten Kugelflächenfunktionen (in Anhang A.3 sind sie für $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 6$ explizit angegeben) sind nach BETHE durch

$$Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}} P_{\ell}^m(\cos\vartheta) e^{im\varphi} \quad (3.3)$$

definiert, was sich z.B. von der Normierung von EDMONDS /23/ um den Faktor $(-1)^m$ unterscheidet. Die $a_{\ell m}$ transformieren sich genauso wie die $Y_{\ell m}$, so daß (3.1) als Skalarprodukt in sphärischer Tensorschreibweise aufgefaßt werden kann und garantiert wird, daß f insgesamt ein Skalar ist. Um f zu kennen, müssen jetzt also die zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten $a_{\ell m}$ berechnet werden.

Statt der Entwicklung (3.1) und der damit verbundenen Verwendung sphärischer Tensorkomponenten könnte man die Verteilungsfunktion ebenso gut nach symmetrisch irreduziblen

kartesischen Tensoren, die isomorph zu den Kugelflächenfunktionen sind, entwickeln

$$f = \sum_{\mu_1 \dots \mu_l} a_{\mu_1 \dots \mu_l}(t) \Theta \overline{u_{\mu_1 \dots \mu_l}}, \quad (3.4)$$

wo für die Tensoren $a_{\mu_1 \dots \mu_l}$ ganz ähnlich (3.2)

$$a_{\mu_1 \dots \mu_l} \sim \langle \overline{u_{\mu_1 \dots \mu_l}} \rangle \quad (3.5)$$

gilt. Bei Verwendung von (3.4) empfiehlt es sich, mit kartesischen Tensoren weiterzurechnen. Da für die sphärischen Tensoren jedoch der aus der Literatur wohlbekannte Kopplungsformalismus existiert, ist es praktischer, mit sphärischen anstelle von kartesischen Tensoren zu arbeiten, deren Kopplungskoeffizienten (z.B. 3j-Tensoren) zwar bekannt /24, 25/, aber im allgemeinen nicht so geläufig sind und deren Darstellung bei verschiedenen Autoren stark differiert.

Die Wirkung des Differentialoperators $\underline{L}$ ersieht man leicht aus den bekannten Eigenschaften (siehe z.B. EDMONDS /23/) des quantenmechanischen Drehimpulsoperators $\underline{L}$.

Wegen

$$\underline{L} = \frac{i}{h} \underline{L} \quad (3.6)$$

mit $\underline{u} \equiv \hat{r}$ (siehe /18/), gelten die folgenden Beziehungen:

$$\underline{L}_+ Y_{lm} = - \frac{i}{\sqrt{2}} [(l-m)(l+m+1)]^{\frac{1}{2}} Y_{l, m+1} \quad (3.7a)$$

$$\underline{L}_0 Y_{lm} = im Y_{lm} \quad (3.7b)$$

$$\underline{L}_- Y_{lm} = + \frac{i}{\sqrt{2}} [(l+m)(l-m+1)]^{\frac{1}{2}} Y_{l, m-1} \quad (3.7c)$$

$$\mathcal{L}^2 Y_{\ell m} = -\ell(\ell+1) Y_{\ell m} , \quad (3.7d)$$

wobei $\mathcal{L}^2$ nichts anderes als der LAPLACE-Operator auf der Einheitskugel und

$$\mathcal{L}_{\pm} = \frac{i}{\hbar} \mathcal{L}_{\pm} = \mp \frac{i}{\sqrt{2\hbar}} (\mathcal{L}_x \pm i \mathcal{L}_y) , \quad (3.8a)$$

$$\mathcal{L}_0 = \frac{i}{\hbar} \mathcal{L}_z \quad (3.8b)$$

in Analogie zu /23/ die sphärischen Komponenten des Operators $\mathcal{L}$ sind. Auf $\underline{\nabla}$ und $\underline{a}$ als von $\underline{u}$ unabhängige Größen wirkt $\mathcal{L}$ natürlich nicht. Einsetzen von (3.1) in die FOKKER-PLANCK-Gleichung (2.1), Ausnutzen von (3.7) und Projektion, d.h. Anwendung der Operation $\int \dots Y_{\ell m} d^2u$ auf die so entstandene Gleichung und Verwendung der Orthonormalität der $Y_{\ell m}$, ergibt für die ersten drei Terme

$$\frac{\partial f}{\partial t} \longrightarrow \frac{\partial}{\partial t} a_{\ell m} , \quad (3.9a)$$

$$\underline{\omega} \cdot \underline{\mathcal{L}} f \longrightarrow -i\omega m a_{\ell m} , \quad (3.9b)$$

$$-w \mathcal{L}^2 f \longrightarrow w \ell(\ell+1) a_{\ell m} . \quad (3.9c)$$

Im zweiten Term ist dabei noch die bequeme Achsenwahl $\underline{\omega} = \omega \underline{e}^z$ eingegangen, wodurch $\underline{\omega} \cdot \underline{\mathcal{L}}$ zu $\omega \mathcal{L}_0$ wird, die Allgemeinheit aber erhalten bleibt.

3.2) Deformations- und Molekularfeldterm

Die beiden letzten Terme erfordern demgegenüber erheblich mehr Aufwand. Im Verlauf der Rechnung werden zur Zusammenfassung der auftretenden $3j$ -, $6j$ - und $9j$ -Symbole einige Beziehungen aus der Drehimpulsalgebra /26/ benötigt. Der etwas längliche Rechengang ist ausführlich in Anhang A.2 dargestellt; nachfolgend sollen nur die wichtigsten Punkte angesprochen werden.

Wir betrachten zuerst den vierten Term: abgesehen von unwesentlichen Vorfaktoren hat er die Gestalt

$$\underline{L} \cdot \{ [\underline{u} \times (\underline{u} \cdot \nabla \nabla)] f \} = \underline{L}_H \cdot \{ \underline{I}_H f \} , \quad (3.10)$$

wobei das Drehmoment in der eckigen Klammer wieder mit $\underline{T}_H$ bezeichnet wurde:

$$\underline{T}_H := [\underline{u} \times (\underline{u} \cdot \nabla \nabla)] . \quad (3.11)$$

Die sphärischen Komponenten von $\underline{T}_H$ erhält man durch Vektorkopplung gemäß

$$T_H^M = k \sum_m \sum_{m'} \sum_{m''} \sum_{M'} (1M', 1m | 1M) (1m'', 2m' | 1m) \quad (3.12)$$

$$\cdot (\nabla \nabla)_{2m'} Y_{1M'}(\underline{u}) Y_{1m''}(\underline{u}) .$$

Dabei werden durch m die $(2l+1)$ sphärischen Komponenten der jeweiligen Tensoren bezeichnet, also z.B. $M = 0, +1, -1$ oder $m' = 0, +1, +2$. Bei allen CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten (CGK) verwenden wir die EDMONDS'sche Phasenwahl; damit handelt es sich um reelle Größen.

Um einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den kartesi-

schen und den sphärischen Komponenten von $\underline{T}_H$ herzustellen, muß der konstante Vorfaktor k bestimmt werden, der ja durch das Drehverhalten noch nicht festgelegt wird. Dies geschieht hier durch die plausible Forderung, daß die sphärische $M = 0$ - Komponente und die z -Komponente von $\underline{T}_H$ identisch sein sollen:

$$T_H^0 \stackrel{!}{=} T_{HZ} ; \quad (3.13)$$

$T_{H\mu}$ mit $\mu = x, y, z$ bezeichnet dabei die kartesischen Komponenten von $\underline{T}_H$.

Mit der speziellen Wahl $\underline{u} = \underline{e}^x$ liefert (3.13)

$$k = \frac{4\pi}{9} \sqrt{30} . \quad (3.14)$$

Eine zu (3.13) äquivalente Forderung ist, zu verlangen, daß das Skalarprodukt von $\underline{T}_H$ mit sich selbst kartesisch und sphärisch berechnet das gleiche ergeben soll. Dann muß für $\underline{T}_H$ unter anderem die Beziehung

$$\int T_{H\mu} T_{H\mu} d^2u \stackrel{!}{=} \int \sum_M T_H^M T_H^{M*} d^2u \quad (3.15)$$

kartesisch sphärisch

erfüllt sein, die k allerdings nur betragsmäßig festlegt und somit lediglich zur Kontrolle des Ergebnisses (3.14) geeignet ist. Für doppelt auftretende kartesische Komponenten soll stets die EINSTEIN'sche Summationskonvention gelten. Die Auswertung von (3.15) ist mit einer längeren Rechnung verbunden, in deren Verlauf man es unter anderem mit 9j-Symbolen zu tun bekommt, die aus der Tafel von HOWELL /27/ entnommen wurden.

Nun läßt man auf den Ausdruck $(\underline{T}_H f)$ mit $\underline{T}_H$ aus (3.12) und f aus (3.1) den Operator $\underline{L}$ wirken, wobei das sphärische Skalarprodukt zwischen $\underline{L}$ und einem Vektor $\underline{A}$ mit den sphärischen Komponenten $\underline{L}_{1M}$ bzw. A_{1M} nach der Vorschrift

$$\underline{L} \cdot \underline{A} = \sum_M \underline{L}_{1M} A_{1M}^* \quad (3.16)$$

gebildet wird, und projiziert wie bei den anderen drei Termen. Nach einiger Rechnung und ausgiebiger Verwendung der einschlägigen Drehimpulsalgebra (EDMONDS) geht der vierte Term schließlich über in

$$\begin{aligned} & - w \alpha \underline{L} \cdot \{ [\underline{u} \times (\underline{u} \cdot \underline{\nabla V})] f \} \longrightarrow \\ & w \alpha \sqrt{5} \sum_{\tilde{\ell}} \sum_m \sum_{m'} \sqrt{\ell(\ell+1)(2\tilde{\ell}+1)} W(\ell 1 \tilde{\ell} 2; \ell 2) \quad (3.17) \\ & \cdot (2m', \tilde{\ell} m | \ell m) (20, \tilde{\ell} 0 | \ell 0) (\underline{\nabla V})_{2m'} a_{\tilde{\ell} m} \end{aligned}$$

wo neben zwei CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten noch ein RACA-Koeffizient $W(\dots)$ auftritt.

Der letzte Term der FPG beinhaltet demgegenüber keine vom Prinzip her neuen Schwierigkeiten. Er hat bis auf Vorfaktoren das Aussehen

$$\underline{L} \cdot \{ [\underline{u} \times (\underline{u u u} : \underline{a})] f \} = \underline{L} \cdot \{ \underline{I}_U f \} \quad (3.18)$$

Das dabei auftretende, von der Umgebung herrührende Drehmoment wird mit $\underline{T}_U$ bezeichnet

$$\underline{I}_U := [\underline{u} \times (\underline{u u u} : \underline{a})] \quad (3.19)$$

Vektorkopplung ergibt wiederum die sphärischen Komponenten des Drehmoments

$$T_u^M = n \sum_m \sum_{m'} \sum_{m''} \sum_{M'} (1M', 1m | 1M) (3m', 4m'' | 1m) \quad (3.20)$$

$$Y_{3m'}(\underline{u}) Y_{1M'}(\underline{u}) a_{4m''} ,$$

wo $a_{4m''}$ die sphärischen Komponenten des Tensors $\underline{a}$ sind.

Der bei der Kopplung entstehende Vorfaktor n wird in völlig analoger Weise zu

$$n = \frac{8\pi}{\sqrt{35}} \quad (3.21)$$

ermittelt.

Schließlich erhält man aus dem letzten Term

$$\begin{aligned} & - w\beta \underline{L} \cdot \{ [\underline{u} \times (\underline{uuu} : \underline{a})] f \} \longrightarrow \\ & w\beta 3 \sqrt{\frac{2}{7}} \sum_{\tilde{\ell}} \sum_{\tilde{m}} \sum_{m'} \sqrt{\ell(\ell+1)(2\tilde{\ell}+1)} W(\ell 1 \tilde{\ell} 4; \ell 4) \quad (3.22) \\ & \cdot (4m', \tilde{\ell}\tilde{m} | \ell m) (40, \tilde{\ell}0 | \ell 0) a_{4m'} a_{\tilde{\ell}\tilde{m}} . \end{aligned}$$

3.3) Gekoppeltes Gleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten

Faßt man nun alle Zwischenergebnisse zusammen, so ist aus der ursprünglichen Bewegungsgleichung (2.1) für die Orientierungsverteilungsfunktion - nach Rechnung in sphärischer Darstellung und nachfolgender Projektion - ein gekoppeltes, nichtlineares Gleichungssystem für die sphärischen Entwicklungskoeffizienten geworden. Da dabei keinerlei Näherungen benutzt wurden, ist dieses Gleichungssystem für die $a_{lm}(t)$ der ursprünglichen Gleichung für $f(\underline{u}, t)$ vollkommen äquivalent.

Das gekoppelte, nichtlineare Gleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten der Orientierungsverteilungsfunktion nach Kugelflächenfunktionen lautet:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} a_{lm} - i\omega_m a_{lm} + w l(l+1) a_{lm} \\
 & + w\alpha \sqrt{5} \sum_{\tilde{l}} \sum_{\tilde{m}} \sum_{m'} \sqrt{l(l+1)(2\tilde{l}+1)} W(l1\tilde{l}2; l2) \\
 & \cdot (20, \tilde{l}0 | l0) (2m', \tilde{l}\tilde{m} | lm) (\nabla v)_{2m'} a_{\tilde{l}\tilde{m}} \quad (3.23) \\
 & + w\beta \sqrt{\frac{2}{7}} \sum_{\tilde{l}} \sum_{\tilde{m}} \sum_{m'} \sqrt{l(l+1)(2\tilde{l}+1)} W(l1\tilde{l}4; l4) \\
 & \cdot (40, \tilde{l}0 | l0) (4m', \tilde{l}\tilde{m} | lm) a_{4m'} a_{\tilde{l}\tilde{m}} = 0 .
 \end{aligned}$$

Mit den Abkürzungen für die Kopplungen des Geschwindigkeitsgradiententensors mit dem Tensor $a_{\tilde{l}}$ zu einem sphärischen Tensor l-ter Stufe und analog für die Verkopplung

von $\underline{a}$ mit $\underline{a}_{\tilde{l}}$ zum Tensor l-ter Stufe:

$$\sum_{m'} \sum_{\tilde{m}} (2m', \tilde{l}\tilde{m} | l m) (\underline{\nabla v})_{2m'} a_{\tilde{l}\tilde{m}} =: [\underline{\nabla v} \odot a_{\tilde{l}}]_{lm} \quad , \quad (3.24a)$$

$$\sum_{m'} \sum_{\tilde{m}} (4m', \tilde{l}\tilde{m} | l m) a_{4m'} a_{\tilde{l}\tilde{m}} =: [\underline{a} \odot a_{\tilde{l}}]_{lm} \quad (3.24b)$$

läßt sich die Gleichung noch etwas kompakter schreiben:

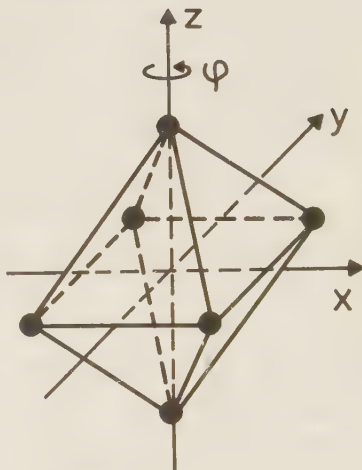
$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} a_{lm} - i\omega m a_{lm} + w l(l+1) a_{lm} + w \sqrt{l(l+1)} \sum_{\tilde{l}} \sqrt{2\tilde{l}+1} \\ & \cdot \{ \alpha \sqrt{5} w(l1\tilde{l}2; l2) (20, \tilde{l}0 | l0) [\underline{\nabla v} \odot a_{\tilde{l}}]_{lm} \\ & + \beta \sqrt{\frac{2}{7}} w(l1\tilde{l}4 | l4) (40, \tilde{l}0 | l0) [\underline{a} \odot a_{\tilde{l}}]_{lm} \} \quad . \end{aligned} \quad (3.25)$$

Dabei ist zu beachten, daß wegen der CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten $(20, \tilde{l}0 | l0)$ und $(40, \tilde{l}0 | l0)$ jeweils nur gerade oder nur ungerade l- und $\tilde{l}$ -Werte zur Summe beitragen.

4) Kubisch Harmonische als symmetrie- angepaßte Basisfunktionen

4.1) Symmetrie der Orientierungsverteilungsfunktion

Um an dem eben aufgestellten Gleichungssystem wirkungsvolle Vereinfachungen vornehmen zu können, werden nun Symmetrieüberlegungen angestellt. In jedem kristallinen Festkörper liegt eine bestimmte Gittersymmetrie, beispielsweise Oktaedersymmetrie vor, die sich wegen des VON NEUMANN'schen Prinzips (siehe z.B. /28, 29/) natürlich auf die OVF überträgt, so daß etwa im Fall der Oktaedersymmetrie (s. Bild 4) Bild 4: Oktaedersymmetrie unter anderem



$$f(\vartheta, \varphi + \frac{\pi}{2}) = f(\vartheta, \varphi) \quad (4.1)$$

gelten muß, f also gegenüber einer Drehung um 90° um die z -Achse invariant ist. Legt man, wie schon in Kap. 2, die Annahme zugrunde, daß die Festkörperstruktur und die damit verbundene Symmetrie auch schon in der Flüssigkeit nahe am Phasenübergang wirksam werden, so muß f auch dort das entsprechende Symmetrieverhalten zeigen, solange keine äußere Störung (z.B. Geschwindigkeitsgradient) vorhanden ist. Wenn es nun gelingt, die Verteilungsfunktion nach

einem Satz von Basisfunktionen zu entwickeln, dessen Mitglieder ein definiertes Transformationsverhalten unter den Symmetrieoperationen der jeweiligen Punktgruppe aufweisen, gelangt man zu einer - gegenüber der Verwendung anderer Basissätze - außerordentlich vereinfachten Entwicklung für f , da die meisten Entwicklungskoeffizienten zu Null werden. Man nennt die Funktionen eines solchen Funktionensystems dann auch symmetrie-angepaßte Funktionen (SAF) /30/.

Leider besitzen die bisher verwendeten Kugelflächenfunktionen diese erwünschte Eigenschaft nicht, es mischen ja z.B. bei einer Drehung alle Y_{lm} der gleichen Stufe l :

$$Y_{lm}(\Omega') = \sum_m D_{mm'}^l(\Omega \rightarrow \Omega') Y_{lm'}(\Omega) \quad . \quad (4.2)$$

4.2) Kubisch Harmonische Funktionen

Wir beschränken unsere Überlegungen im weiteren auf Substanzen, die kubische Gitter bilden, was nach dem oben Ausgeführten bedeutet, daß bei Abwesenheit einer Scherströmung die OVF kubische Symmetrie aufweisen muß. In diesem Fall bilden die Kubisch Harmonischen Funktionen (KHF), die VON DER LAGE und BETHE /16/ zur Bestimmung von Elektronenwellenfunktionen in kubischen Kristallen eingeführt haben, das geeignete, symmetrie-angepaßte Basissystem. Unser Interesse gilt also den Entwicklungskoeffizienten $b_{l\gamma}$ der Entwicklung der OVF nach Kubisch Harmonischen Funktionen

$$f(\vartheta, \varphi, t) = \sum_l \sum_\gamma b_{l\gamma}(t) P_{l\gamma}(\vartheta, \varphi) \quad . \quad (4.3)$$

Die KHF sind als Linearkombinationen der Kugelflächenfunktionen gleicher Stufe l definiert

$$P_{l\gamma}(\vartheta, \varphi) = \sum_m c_{\gamma m}^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad , \quad (4.4)$$

die die Basis einer irreduziblen Darstellung der vollen kubischen Symmetriegruppe bilden. Es handelt sich um reelle Funktionen, die ein vollständiges, orthogonales Funktionensystem bilden; γ nimmt $(2l+1)$ verschiedene Werte an, die Zuordnung des γ -Wertes zu einer bestimmten KHF ist willkürlich. Bei der hier verwendeten Normierung sind sie, im Einklang mit Hüller /31/, gemäß

$$\int P_{l\gamma}^* P_{l'\gamma'} d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{\gamma\gamma'} \quad (4.5)$$

orthonormiert. Das hat zur Folge, daß in völliger Analogie

zur Situation bei den Kugelflächenfunktionen

$$b_{\ell\gamma} = \langle P_{\ell\gamma} \rangle \quad (4.6)$$

für die Entwicklungskoeffizienten aus (4.3) gilt.

In der Arbeit von VON DER LAGE und BETHE sind die KHF - je nach Transformationsverhalten gegenüber den verschiedenen Symmetrioperationen der kubischen Gruppe - in Klassen α , β , ... eingeteilt. Wegen der Symmetrieminvarianz unter allen Elementen der Punktgruppe können in der Entwicklung der OVF (ohne äußere Störung!) nur totalsymmetrische KHF - in der Notation von BETHE ist das der α -Typ - auftreten.

Im einzelnen handelt es sich dabei um:

$$P_{01} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad , \quad (4.7a)$$

$$P_{41} = \sqrt{\frac{7}{12}} [\gamma_{40} + \sqrt{\frac{5}{14}} (\gamma_{44} + \gamma_{4-4})] \quad , \quad (4.7b)$$

$$P_{61} = \sqrt{\frac{1}{8}} [\gamma_{60} - \sqrt{\frac{7}{2}} (\gamma_{64} + \gamma_{6-4})] \quad , \quad (4.7c)$$

$$P_{81} = \frac{\sqrt{33}}{8} \gamma_{80} + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{6}} (\gamma_{84} + \gamma_{8-4}) \quad (4.7d)$$

$$+ \frac{1}{8} \sqrt{\frac{65}{6}} (\gamma_{88} + \gamma_{8-8})$$

und höhere; eine Tabelle aller in dieser Arbeit verwendeten $P_{\ell\gamma}$ befindet sich im Anhang A.4. Bild 5 soll einen Eindruck vermitteln, in welcher Weise die OVF durch Mitnahme von P_{41} , P_{61} , P_{81} modifiziert wird. Zu diesem Zweck sind Schnitte der OVF mit der xy-Ebene aufgetragen, die außer dem isotropen Anteil $b_{01}P_{01}$ (Kreis) einmal einen zusätzlichen Beitrag vierter Stufe $b_{41}P_{41}$ (mit

$b_{41} = 0.12$), das andere Mal einen achter Stufe $b_{81} P_{81}$ (mit $b_{81} = 0.012$) enthalten. Anstelle des Beitrages vierter Stufe könnte genauso derjenige sechster Stufe genommen werden, da P_{41} und P_{61} in dieser Darstellungsweise zusammenfallen.

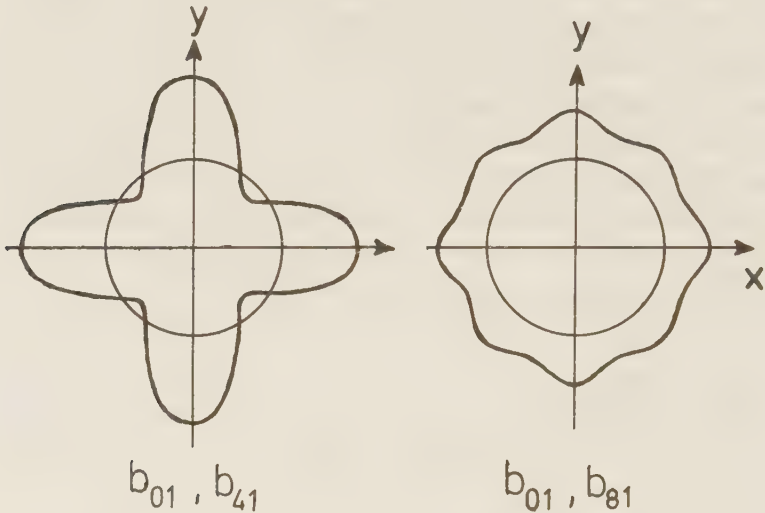


Bild 5: OVF in der xy-Ebene bei Berücksichtigung der KHF P_{41} (bzw. P_{61}) und P_{81}

Damit hat man die erwünschte, vereinfachte Entwicklung

$$f = b_{01} P_{01} + b_{41} P_{41} + b_{61} P_{61} + b_{81} P_{81} + \dots, \quad (4.8)$$

d.h. durch Mitnahme von nur zwei Termen wären etwa die Beiträge bis einschließlich vierte Stufe vollständig erfaßt.

Die richtungsunabhängige Funktion P_{01} liefert im isotropen Fall den einzigen Beitrag, die weiteren Terme beschreiben

die Anisotropie. Aus diesem Grund richten wir unsere Aufmerksamkeit vor allem auf die Funktion P_{41} , die unter den anisotropen Anteilen von f diejenige mit der niedrigsten Tensorstufe ist. Wir nehmen im folgenden wie üblich an, daß die Beiträge von Tensoren höherer Stufe auch von höherer Ordnung sind. Das soll nicht heißen, daß Tensoren höherer Stufen, wie P_{61} , P_{81} , ... verschwinden müssen, sondern nur, daß P_{41} "den Ton angibt", also das Verhalten der anderen P_{ly} von P_{41} dominiert wird. In diesem Sinne wird der zu P_{41} gehörige Entwicklungskoeffizient b_{41} als die relevante makroskopische Größe angesehen, die unter Gleichgewichtsbedingungen benötigt wird, um einen kubischen Festkörper von einer Flüssigkeit zu unterscheiden. Die Größe b_{41} ist somit der in Kap. 1 eingeführte Ordnungsparameter, der Indikator für den Phasenübergang.

Betrachtet man die funktionale Form (4.7b) von P_{41} , so ersieht man aus (4.8), daß sich die nächsten Nachbarn eines Atoms mit höchster Wahrscheinlichkeit an den sechs Ecken eines Oktaeders bzw. an den acht Ecken eines Würfels befinden, je nachdem, ob b_{41} positiv oder negativ ist. Somit charakterisiert $b_{41} > 0$ einen einfach kubischen, $b_{41} < 0$ dagegen einen kubisch raumzentrierten oder kubisch flächenzentrierten Kristall. Um die beiden zuletzt genannten Gitter unterscheiden zu können, muß zusätzlich zur ersten auch die zweite Koordinationsschale untersucht werden; in dieser haben sie dann entgegengesetztes Vorzeichen. Diese Sachverhalte erkennt man sehr anschaulich in der dreidimensionalen graphischen Darstellung von P_{41} (Bild 6). Diese Zeichnung wurde an der Rechenanlage des MPI Göttingen mit dem Grafikpaket `DISPLA` der Firma `ISSCO` erzeugt.

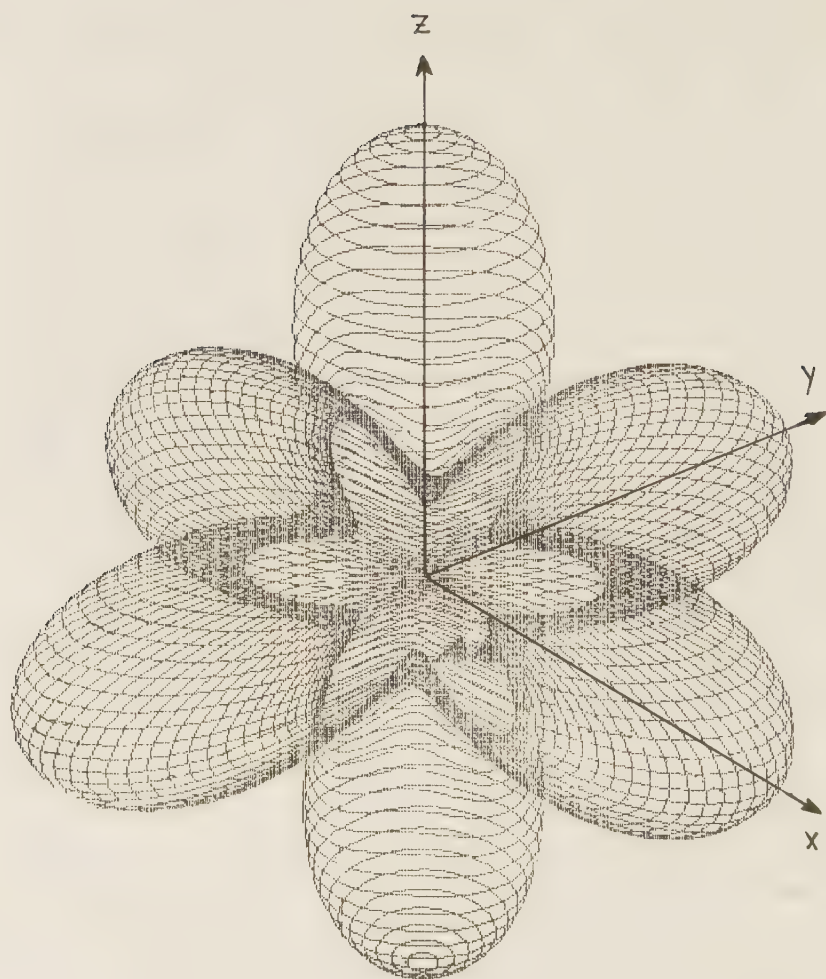


Bild 6: Dreidimensionale Darstellung der Funktion $P_{41}(\underline{u})$

4.3) Transformation: $Y_{lm} \rightarrow P_{l\gamma}$

Es liegen nun also zwei Entwicklungen der OVF vor: eine nach Kugelflächenfunktionen mit den aus Symmetriegesichtspunkten ungünstigeren Eigenschaften, die zweite nach den an die Problemsymmetrie angepaßten Kubisch Harmonischen

$$f = \sum_l \sum_m a_{lm}^* Y_{lm} = \sum_l \sum_\gamma b_{l\gamma}^* P_{l\gamma} \quad (4.9)$$

Um die Entwicklung nach den KHF verwenden zu können, muß man das gekoppelte Gleichungssystem für die Koeffizienten a_{lm} in ein analoges Gleichungssystem für die $b_{l\gamma}$ umwandeln.

Dazu führt man gemäß

$$P_{l\gamma} = \sum_m c_{\gamma m}^l Y_{lm} \quad (4.10)$$

und

$$Y_{lm} = \sum_\gamma d_{m\gamma}^l P_{l\gamma} \quad (4.11)$$

die Transformationskoeffizienten $c_{\gamma m}^l$ von den Y_{lm} zu den $P_{l\gamma}$ und die der Rücktransformation $d_{m\gamma}^l$ ein. Dann läßt sich unter Ausnutzung der Orthonormalität der beiden Funktionensysteme folgende Beziehung gewinnen:

$$b_{l\gamma} = \sum_m a_{lm} d_{m\gamma}^l \quad (4.12)$$

Wegen (4.10) und (4.11) gilt außerdem

$$c_{\gamma m}^l = d_{m\gamma}^l, \quad (4.13)$$

so daß mit (4.12) der Zusammenhang der Größen a_{lm} und $b_{l\gamma}$

durch

$$b_{\lambda\gamma} = \sum_m a_{\ell m} c_{\gamma m}^{\ell * \lambda} \quad (4.14)$$

bestimmt ist. Vergleich mit (4.10) zeigt: Zwischen den $b_{\lambda\gamma}$ und den $a_{\ell m}$ einerseits und den $P_{\lambda\gamma}$ und den $Y_{\ell m}$ andererseits besteht der gleiche Zusammenhang. Um also die Entwicklungskoeffizienten der Verteilungsfunktion nach KHF durch die $a_{\ell m}$ ausdrücken zu können, ist es notwendig, die Transformationskoeffizienten von den $Y_{\ell m}$ zu den $P_{\lambda\gamma}$ zu kennen.

VON DER LAGE und BETHE verwenden nicht die übliche Gestalt der Kugelflächenfunktionen in Polarkoordinaten; stattdessen geben sie eine Methode an, direkt homogene Polynome in den kartesischen Koordinaten x, y, z mit den erforderlichen Symmetrieeigenschaften zu erzeugen. Diese Art der Darstellung ist für unsere Zwecke aber nicht brauchbar, es sind also geeignete Umformungen durchzuführen.

Dazu wurde folgendermaßen verfahren: Man geht in der ursprünglichen Darstellung /16/ von den x, y, z zu den entsprechenden Komponenten $\hat{x} := x/r, \hat{y} := y/r, \hat{z} := z/r$ auf der dreidimensionalen Einheitskugel über und erhält mittels

$$\hat{x} = \sin\vartheta \cos\varphi, \quad \hat{y} = \sin\vartheta \sin\varphi, \quad \hat{z} = \cos\vartheta \quad (4.15)$$

die KHF als Funktionen der Winkel ϑ und φ .

Die so erhaltenen Ausdrücke sind solange umzuwandeln, bis eine Linearkombination von $Y_{\ell m}$ der gleichen Stufe ℓ vorliegt. Bei diesem teilweise mühseligen Unterfangen, das mit steigendem ℓ schnell an Komplexität zunimmt, erleichtern folgende Punkte die Arbeit:

- Da die $P_{l\gamma}$ reell und orthonormal sind, gilt:

$$c_{\gamma m}^{l*} = (-)^m c_{\gamma -m}^l, \quad \sum_m |c_{\gamma m}^l|^2 = 1. \quad (4.16)$$

- Jede KHF enthält entweder nur Y_{lm} mit geraden oder nur welche mit ungeraden m -Werten.
- Hat man bereits einen Teil der $P_{l\gamma}$ zu festem l bestimmt, so schränkt die Orthogonalität (4.5) die Variationsmöglichkeiten für die restlichen $P_{l\gamma}$ stark ein.
- Eine weitere Einschränkung ergibt sich dadurch, daß die zu festem l existierenden $(2l+1)$ verschiedenen $P_{l\gamma}$ die ebenfalls $(2l+1)$ verschiedenen Y_{lm} vollständig ausschöpfen müssen.

Trotzdem ist man oft auf geschicktes Probieren angewiesen, wenn man einigermaßen schnell zum Ziel kommen will. Führt dies in einem Fall nicht zum Erfolg, so bleibt immer noch die Möglichkeit, durch Projektion auf die einzelnen Y_{lm} die jeweiligen $c_{\gamma m}^{l*}$ gewissermaßen auf "die Ochsentour" zu berechnen.

Als Resultat der beschriebenen Umformungen sind in Anhang A.4 alle $P_{l\gamma}$ für $l = 0, 2, 4$ und eine Reihe von $P_{l\gamma}$ für $l = 6, 8$ als Linearkombinationen der Y_{lm} aufgelistet. Die dabei verwendeten Y_{lm} sind durch (3.3) definiert. Um Mißverständnissen wegen der unterschiedlichen, in der Literatur gängigen Normierungen vorzubeugen, sind die Y_{lm} für $l = 0, 1, 2, 3, 4, 6$ in Anhang A.3 explizit angegeben. Bis zur vierten Stufe sind sie /32/ entnommen, die Y_{6m} wurden neu erstellt, da sie nirgends zu finden waren.

Lediglich Y_{60} konnte zur Kontrolle mit dem in der Tafel /33/ angegebenen Wert verglichen werden.

Mit der in A.4 angegebenen Darstellung der KHF durch Y_{1m} ist auch der Zusammenhang (4.14) zwischen den Entwicklungskoeffizienten b_{1Y} und a_{1m} bekannt. Um nun, wie gewünscht, vom Gleichungssystem (3.23) für die a_{1m} zu einem analogen System für die b_{1Y} zu gelangen, ist die Vorgehensweise stets die folgende: die Gleichung für ein bestimmtes b_{1Y} erhält man, wenn man zuerst mittels (3.23) die Gleichungen für die gemäß (4.14) daran beteiligten a_{1m} aufstellt, diese mit den entsprechenden c_{Ym}^1 * multipliziert und schließlich die entstandenen Gleichungen addiert.

Es soll nicht versäumt werden, auf die Arbeit von ALTMANN und CRACKNELL /34/ hinzuweisen, die den Zusammenhang zwischen den KHF und den Kugelflächenfunktionen mit gruppentheoretischen Methoden abgeleitet haben. Die Autoren bestimmen die Koeffizienten c_{Ym}^1 allerdings numerisch und können sie dementsprechend auch nur näherungsweise (durch Dezimalbrüche mit elf Nachkommastellen) angeben, wohingegen das von uns benutzte Verfahren die c_{Ym}^1 exakt liefert. Die Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen ist, abgesehen vom Vorzeichen bei P_{46} (diese Funktion spielt aber in dieser Arbeit nirgends eine Rolle) vollkommen. Eine weitere Bestätigung erfahren die Resultate durch /35/, wo die c_{Ym}^1 zwar exakt, aber nur für den α -Typ angegeben sind.

Weiterhin scheint erwähnenswert, daß die in diesem Kapitel geschilderte Vorgehensweise auch auf andere als kubische Gitter angewendet werden kann. In diesem Fall sind lediglich die KHF durch einen anderen Satz von SAF zu substituieren, wie man sie z.B. bei BELL /17/ findet. Hat man ein Problem vorliegen, das eine bestimmte Symmetrie

besitzt, so stellt die Entwicklung nach symmetrie-angepaßten Funktionen eine überaus effektive Technik dar. Man kann damit eine Vielzahl von Aufgabenstellungen, insbesondere in der Festkörpertheorie, bequem behandeln. Ein typisches Beispiel ist die Arbeit von HÜLLER und KANE /31/, in der ein elektrostatisches Modell für das Rotationspotential in Ammoniumhalogeniden behandelt wird. Darin werden die Ladungsdichten der Halogenidionen und die der Protonen nach KHF entwickelt, wobei aus Symmetriegründen einmal nur KHF vom α -Typ, das andere Mal nur welche vom α - und vom β -Typ beitragen. Die Autoren vertreten die Meinung, daß "der offensichtliche Erfolg des Modells von der Entwicklung der Ladungsverteilungen nach symmetrie-angepaßten Kubisch Harmonischen herrührt".

Die Bestimmung der symmetrie-angepaßten Funktionen oder "Gitterharmonischen", zu denen die KHF als Spezialfall gehören, wird von BRADLEY und CRACKNELL als Anwendung der Gruppentheorie in ihrem Buch /30/ ausführlich dargelegt. Eine knappe Darstellung zum Thema SAF findet man auch bei HAUSSÜHL /36/. Die Tatsache, daß derartige Problemstellungen mit Hilfe der Gruppentheorie angegangen werden können, überrascht nicht, schließlich besteht nach CRACKNELL /28/ "Gruppentheorie in der Ausnutzung der vorhandenen Symmetrien auf die eine oder andere Weise".

5) Phasenübergang im Gleichgewicht

Bevor im nächsten Kapitel die Wirkung eines Strömungsfeldes auf den Phasenübergang untersucht wird, soll hier zuerst der Phasenübergang im thermischen Gleichgewicht, also ohne irgendwelche äußeren Störeinflüsse beschrieben werden.

Ab jetzt betrachten wir stets den stationären Fall, vernachlässigen also in den Gleichungen für die Entwicklungskoeffizienten der Verteilungsfunktion die partiellen Zeitableitungen $\frac{\partial}{\partial t} a_{lm}$ bzw. $\frac{\partial}{\partial t} b_{ly}$. Die Vorstellung ist dabei, daß dem System bereits genügend Zeit zur Verfügung gestanden hat, sich auf die äußeren Gegebenheiten einzustellen, es somit wirklich stationär geworden ist. Es soll also nicht der Versuch unternommen werden, Aussagen über die Dynamik des Übergangs zu machen, sondern es wird studiert, unter welchen, über einen längeren Zeitraum konstanten, äußeren Randbedingungen, nämlich Temperatur und gegebenenfalls (dieser Fall wird in Kap. 6 diskutiert) Scherströmung, die isotrope (flüssige) bzw. die anisotrope (kristalline) Phase möglich sind. Darüber hinaus soll jeweils entschieden werden können, wann es sich um eine stabile und wann um eine metastabile Phase handelt.

Zunächst erfolgt in 5.1 im stationären Fall und ohne äußere Störung die Ableitung der Gleichung für den Ordnungsparameter aus der FPG, woraus man durch Einsetzen geeigneter Näherungsausdrücke für die darin ankoppelnden Koeffizienten b_{61} und b_{81} eine geschlossene Gleichung gewinnt, deren Lösungen kurz diskutiert werden. In 5.2 wird dann eine "Potentialfunktion" $\Phi(b_{41})$ eingeführt, die den thermodynamischen Stabilitätsbedingungen genügt. Sie

hat die Form einer phänomenologischen LANDAUENTWICKLUNG, wobei die Entwicklungskoeffizienten aber bekannte Funktionen (semi-) mikroskopischer Größen sind. Aus der "Potentialfunktion" und der aus der FPG abgeleiteten Gleichung für den Ordnungsparameter b_{41} lassen sich die Übergangswerte für Temperatur und b_{41} bestimmen und Aussagen treffen, in welchen Temperaturintervallen kristalline und isotrope Phase stabil bzw. metastabil sind. Die Kenntnis der exakten Gleichgewichtslösung der FPG als Funktion von T und b_{41} ermöglicht es, die in 5.2 erhaltenen Werte diesbezüglich auf Konsistenz zu untersuchen; dabei stellt man recht gute Verträglichkeit fest. Im letzten Abschnitt werden für Ordnungsparameter und Temperatur skalierte Variable eingeführt, mit deren Hilfe einerseits die "Potentialfunktion" in eine universelle Form gebracht werden kann und man andererseits ein sehr übersichtliches Phasendiagramm erhält.

5.1) FPG im stationären Fall ohne äußere Störung

Die maßgebende Koeffizientengleichung, also die für den Ordnungsparameter b_{41} , wird nach dem in Kap. 4.3 angegebenen Verfahren aufgestellt.

Wegen (4.14) gilt für den Ordnungsparameter:

$$b_{41} = \sqrt{\frac{7}{12}} a_{40} + \sqrt{\frac{5}{24}} (a_{44} + a_{4-4}) \quad (5.1)$$

Dem gekoppelten Gleichungssystem (3.23) entnimmt man die Gleichungen für a_{40} , a_{44} sowie a_{4-4} , multipliziert sie mit den durch (5.1) bestimmten Vorfaktoren und erhält durch Addition der drei dabei entstandenen Gleichungen

$$\begin{aligned} 5 - \sqrt{\frac{7}{3}} \omega &\propto \sum_{\ell} \sum_m \sum_{m'} \hat{\ell} w(41\ell 2; 42)(20, \ell 0 | 40) \cdot \\ &\{ (2m', \ell m | 40) + \sqrt{\frac{5}{14}} [(2m', \ell m | 44) + (2m', \ell m | 4-4)] \} \cdot \\ (\overline{\nabla v})_{2m'} a_{\ell m} &+ 6 \sqrt{30} \omega \beta \sum_{\ell} \sum_m \sum_{m'} \hat{\ell} w(41\ell 4; 44)(40, \ell 0 | 40) \cdot \quad (5.2) \\ &\{ (4m', \ell m | 40) + \sqrt{\frac{5}{14}} [(4m', \ell m | 44) + (4m', \ell m | 4-4)] \} \\ a_{4m'} a_{\ell m} &+ 2 \sqrt{\frac{5}{3}} \omega b_{49} + 20 \omega b_{41} = 0 \end{aligned}$$

Dabei wird von der oft benutzten Abkürzung $\hat{\ell} := \sqrt{2\ell+1}$ Gebrauch gemacht.

Der erste und der dritte Term der rechten Seite verschwinden wegen $\underline{\omega} = 0$ bzw. $\overline{\nabla v} = 0$, da wir nach Voraussetzung von einer Strömung absehen. Um den zweiten Term, der ersichtlich aus dem Molekularfeldterm entstanden ist,

auszuwerten, bleibt nichts anderes übrig, als die Summationen explizit auszuführen. Die dabei auftretenden CLEBSCH-GORDAN- und RACAH-Koeffizienten kann man aus Tafelwerken entnehmen; zur Sicherheit wurden jeweils zwei Tafeln unabhängig voneinander benutzt, nämlich /37, 38/ für die CLEBSCH-GORDAN- und /39, 40/ für die RACAH-Koeffizienten. Weiterhin müssen die bilinearen Ausdrücke in den a_{1m} in jedem Einzelfall mittels (4.14) in Linearkombinationen bilinearer Terme in den $b_{1\gamma}$ umgeschrieben werden. Das ist mathematisch zwar nicht sonderlich anspruchsvoll und bietet keinerlei prinzipielle Schwierigkeiten, gestaltet sich aber teilweise sehr langwierig. Leider scheint keine Möglichkeit zu bestehen, diese überaus arbeitsaufwendige Methode, die zudem unübersichtlich und deswegen fehleranfällig ist, durch elegantere Verfahren zu ersetzen. Da im Gleichgewicht nach erfolgtem Phasenübergang kubische Symmetrie vorliegen soll (siehe Diskussion in Kap. 4), können nur Entwicklungskoeffizienten von KHF mit voller kubischer Symmetrie (invariant gegenüber allen Operationen der kubischen Symmetriegruppe), also vom α -Typ (4.7) in der Gleichung auftreten. Von den bilinearen $b_{1\gamma}$ -Termen "überleben" also nur diejenigen, bei denen beide Faktoren vom α -Typ sind.

Wenn man dies alles in Betracht zieht, findet man schließlich für den Gleichgewichtsfall:

$$20 w b_{41} + \beta w \left\{ \frac{2}{3} \sqrt{\frac{10}{7}} b_{01} b_{41} + \frac{6\sqrt{30}}{11 \cdot 13} b_{41}^2 - \frac{20}{3 \cdot 11 \sqrt{5 \cdot 7 \cdot 13}} b_{41} b_{61} - \frac{56 \cdot 4}{3 \cdot 13} \sqrt{\frac{15}{2 \cdot 17 \cdot 77}} b_{41} b_{81} \right\} = 0 \quad (5.3)$$

Der Ausdruck $20 w b_{41}$ stammt vom $\underline{L}^2$ -Term her, der auf die betreffende Funktion von $\underline{u}$ (Y_{1m} oder $P_{1\gamma}$) wie auf einen

Eigenvektor wirkt, sie also bis auf einen Vorfaktor reproduziert. Wegen der Normierung von f gilt $b_{01} = 1/\sqrt{4\pi}$ = const., so daß der zweite Term in (5.3) proportional zu b_{41} wird, der Molekularfeldterm somit einen weiteren, in b_{41} linearen Term liefert.

Die Mitnahme von b_{61} ist zwingend, damit die Gleichung für den Ordnungsparameter die richtige Struktur erhält, ansonsten kann kein Phasenübergang beschrieben werden. Folgt man der naheliegenden Idee, bei b_{61} abubrechen, also b_{81} und damit den letzten Term in (5.3) wegzulassen, so erleidet man Schiffbruch, weil sich dann unvernünftig große Werte für den Übergangswert des Ordnungsparameters ergeben. Da nach (4.6) b_{41} der Mittelwert von P_{41} ist, darf es nämlich nur Werte im Intervall zwischen Minimal- und Maximalwert dieser Funktion (das ist der Bereich von -0.43 bis +0.65) annehmen. Ohne Berücksichtigung von b_{81} erhält man aber für b_{41} einen um eine volle Größenordnung außerhalb dieses Intervalls liegenden Wert, womit klar sein dürfte, daß diese Näherung nicht zulässig ist; es ist also tatsächlich unumgänglich, neben b_{41} sowohl b_{61} als auch b_{81} in die Betrachtungen einzubeziehen. Das ist aber auf der anderen Seite auch nicht verwunderlich, da ja nach den Regeln der Drehimpulskopplung (vergleiche letzten Term in (5.2)) zwei Drehimpulse der Stufe vier gerade bis zum Gesamtdrehimpuls der Stufe acht koppeln können und somit die achte Stufe (und der entspricht b_{81}) eine Art natürliche Grenze in der b_{41} - Gleichung darstellt.

Um nun eine geschlossene Gleichung für b_{41} zu bekommen, müssen die Größen b_{61} und b_{81} durch b_{41} ausgedrückt werden. Dazu betrachtet man die b_{61} - und die b_{81} - Gleichung, die man - wenn auch mit erheblich mehr Rechenaufwand - genauso wie die für b_{41} herleitet.

Die Gleichung für b_{61} hat die Struktur

$$b_{61} + \dots b_{41}^2 + \dots b_{41}b_{61} + \dots b_{41}b_{81} + \dots = 0 \quad (5.4)$$

und entsprechend die Gleichung für b_{81}

$$b_{81} + \dots b_{41}^2 + \dots b_{41}b_{61} + \dots b_{41}b_{81} + \dots = 0 \quad (5.5)$$

In Gleichung (5.4) koppeln Tensoren bis maximal zehnte Stufe an, in (5.5) sogar bis zur zwölften Stufe, schließlich handelt es sich ja um Bestandteile eines unendlichen, gekoppelten Gleichungssystems. In beiden Gleichungen bricht man nun nach dem zweiten Term ab, berücksichtigt von den bilinearen Termen nur den, der quadratisch im Ordnungsparameter ist.

Damit erhält man die beiden gesuchten Koeffizienten als Funktion von b_{41} :

$$b_{61} = - \frac{10}{11 \cdot 21} \sqrt{\frac{7}{5 \cdot 13}} \beta b_{41}^2 \quad (5.6)$$

und

$$b_{81} = - \frac{1}{26} \sqrt{\frac{70}{33 \cdot 17}} \beta b_{41}^2 \quad (5.7)$$

Setzt man die näherungsweise gültigen Beziehungen (5.6) und (5.7) in die für den stationären Fall exakt abgeleitete Gleichung (5.3) ein und dividiert durch 20ω , so hat man die gewünschte geschlossene Gleichung für b_{41} vorliegen:

$$\left(1 + \frac{1}{30} \sqrt{\frac{5}{14\pi}} \beta\right) b_{41} + \frac{3\sqrt{30}}{110 \cdot 13} \beta b_{41}^2 + \quad (5.8)$$

$$\left(\frac{2}{3 \cdot 11^2 \cdot 13 \cdot 21} + \frac{28}{3 \cdot 11 \cdot 13^2 \cdot 17}\right) \beta^2 b_{41}^3 = 0 \quad .$$

Es handelt sich dabei um ein Polynom dritten Grades in b_{41} , in dem kein von b_{41} unabhängiges Glied auftritt. Die Koeffizienten des Polynoms hängen von β und damit wegen (2.14) von der Temperatur des Systems ab. Dieser Zusammenhang wurde bei der Besprechung des Molekularfeldterms in Abschnitt 2.3 hergeleitet, wobei lediglich der Proportionalitätsfaktor zwischen β und T noch unbestimmt war.

Mit der bequemen Wahl:

$$\beta = -30 \sqrt{\frac{14\pi}{5}} \frac{T^*}{T} \approx -89 \frac{T^*}{T} \sim \frac{1}{T} \quad (5.9)$$

wird aus (5.8):

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{T^*}{T}\right) b_{41} - \frac{18\sqrt{21\pi}}{11 \cdot 13} \frac{T^*}{T} b_{41}^2 + \\ & \left(\frac{2}{11^2 \cdot 13 \cdot 21} + \frac{28}{11 \cdot 13^2 \cdot 17}\right) 840\pi \left(\frac{T^*}{T}\right)^2 b_{41}^3 = 0, \end{aligned} \quad (5.10)$$

wobei insbesondere der Koeffizient beim linearen Glied eine einfache Form annimmt.

Mit den Abkürzungen

$$A := 1 - \frac{T^*}{T}, \quad (5.11a)$$

$$B := \frac{18\sqrt{21\pi}}{11 \cdot 13} \frac{T^*}{T} \approx 1.02 \frac{T^*}{T}, \quad (5.11b)$$

$$C := \left[\frac{2}{11^2 \cdot 13 \cdot 21} + \frac{28}{11 \cdot 13^2 \cdot 17}\right] 840\pi \left(\frac{T^*}{T}\right)^2 \approx 2.50 \left(\frac{T^*}{T}\right)^2 \quad (5.11c)$$

lautet (5.10) schließlich in kompakter Schreibweise

$$A b_{41} - B b_{41}^2 + C b_{41}^3 = 0. \quad (5.12)$$

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß HESS /3/ eine Gleichung derselben Struktur für die gleiche physikalische Situation abgeleitet hat; die nachfolgende Diskussion von (5.12) ist deshalb auch der dort geführten ähnlich. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, daß der Startpunkt seiner Ableitung nicht wie hier eine kinetische Gleichung für die Verteilungsfunktion, sondern eine LANDAU-GINZBURG-Entwicklung der relevanten physikalischen Größen wie Entropie, innere Energie und Volumen nach dem Ordnungsparameter war, wobei positive Entropieproduktion gefordert wurde. Dementsprechend sind die Koeffizienten A, B, C, deren Zusammenhang mit dem (semi-) mikroskopischen Parameter β bzw. T^*/T hier bekannt ist (5.11), in der LANDAU-GINZBURG-Theorie rein phänomenologischer Natur. Aus diesem Grund ist der in dieser Arbeit eingeschlagene Weg einer mikroskopischen Beschreibung wesentlich näher. Darüber hinaus kann mit der FPG neben dem Gleichgewichtsphasenübergang auch der Einfluß einer Scherströmung untersucht werden, ein Effekt, der in den in /3/ verwendeten Gleichungen nicht enthalten ist. Was die Gestalt der entstehenden Gleichung für den Ordnungsparameter angeht, stimmen die beiden unterschiedlichen Ableitungen im Gleichgewichtsfall jedoch völlig überein. Das ist ein Indiz dafür, daß die FPG eine adäquate Beschreibung des untersuchten Problems darstellt. Gleichung (5.12) hat offensichtlich genau drei Lösungen, nämlich:

$$b_{41} = 0 \quad (5.13a)$$

und

$$b_{41} = \frac{B}{2C} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4AC}{B^2}} \right) . \quad (5.13b)$$

Die Lösung mit Ordnungsparameter gleich Null beschreibt die isotrope Phase, d.h. die Flüssigkeit im Gleichgewicht; wie in Kap. 1 ausgeführt gilt dann $f = f_0 = 1/(4\pi)$.

Die beiden anderen Lösungen mit im allgemeinen nichtverschwindenden Werten von b_{41} kommen als Anwärtler für die (kubisch-) kristalline Phase in Frage. Da einerseits die KHF von ihrer Konstruktion her /16/ reelle Funktionen sind, andererseits f als Wahrscheinlichkeitsdichte positiv-definit sein muß, müssen die b_{1Y} ebenfalls reell sein, um zu einer sinnvollen Beschreibung der Realität zu gelangen. In diesem Sinne ist die Lösungsmannigfaltigkeit von (5.12) insofern eingeschränkt, als in (5.13) nur nichtnegative Radikanden zulässig sind.

Also muß die Ungleichung

$$B^2 - 4AC \geq 0 \quad (5.14)$$

gelten, oder nach Einsetzen von (5.11) und (5.9)

$$\beta \leq \beta_w = - \frac{247483 \cdot 3}{40 \cdot 691} \sqrt{\frac{14\pi}{5}} \approx - 79.6775 \quad , \quad (5.15)$$

bzw. wegen der Proportionalität zwischen β und T^*/T

$$T \leq T_w \approx 1.16844 T^* \quad . \quad (5.16)$$

Damit gibt es in völliger Übereinstimmung mit der Anschauung eine obere Schranke T_w für diejenigen Temperaturen, bei denen eine kristalline Phase überhaupt auftreten kann. Der Index w weist darauf hin, daß bei diesen Werten ein Wendepunkt des später einzuführenden Potentials vorliegt. Die ausschließlich von β abhängigen Polynomkoeffizienten nehmen wegen (5.11) dann folgende Werte an:

$$A_W = (1 + \frac{1}{30} \sqrt{\frac{5}{14\pi}} \beta_W) \approx 0.10462 \quad , \quad (5.17a)$$

$$B_W = - \frac{3\sqrt{30}}{110 \cdot 13} \beta_W \approx 0.91544 \quad , \quad (5.17b)$$

$$C_W = [\frac{2}{3 \cdot 11^2 \cdot 13 \cdot 21} + \frac{28}{3 \cdot 11 \cdot 13^2 \cdot 17}] \beta_W^2 \approx 2.00254 \quad . (5.17c)$$

Der entsprechende Wert des Ordnungsparameters ergibt sich mit (5.13) und (5.17) zu

$$b_{41}^W = \frac{B_W}{2C_W} \approx 0.22857 \quad (5.18)$$

und ist erwartungsgemäß kleiner als der maximal mögliche Wert.

5.2) Potentialfunktion und Übergang

5.2.1) Diskussion des Potentials

Die aus der FPG abgeleitete Gleichung (5.12) reicht alleine noch nicht aus, um den Gleichgewichtsphasenübergangspunkt zu bestimmen. Es muß nun darüber hinaus eine vom Ordnungsparameter abhängige Potentialfunktion $\Phi(b_{41})$ existieren, im Sinne einer GIBBS'schen Freien Energie, die den thermodynamischen Stabilitätsbedingungen gehorcht (dieser Punkt wird im nächsten Abschnitt noch genauer zur Sprache kommen). Dies ist schon deswegen erforderlich, damit die obligate Forderung, daß das System wenigstens lokal relaxiert, erfüllt ist. Das System hat also das Bestreben, stets in den Zustand zu gelangen, in dem dieses thermodynamische Potential Φ sein absolutes Minimum annimmt, wo also notwendig die Bedingungen

$$\frac{\partial \Phi}{\partial b_{41}} = 0 \quad \wedge \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial b_{41}^2} > 0 \quad (5.19)$$

erfüllt sein müssen. Bei einer infinitesimalen Abweichung des Ordnungsparameters von den Werten, bei denen Φ ein Minimum hat, besteht die Tendenz hin zum jeweiligen Minimum. Der Zusammenhang zwischen der Potentialfunktion und der FPG besteht nun darin, daß die Forderung $\frac{\partial \Phi}{\partial b_{41}} \stackrel{!}{=} 0$ (5.12) liefert, also diese aus der FPG für den stationären Gleichgewichtsfall abgeleitete Gleichung die Extrema von Φ bestimmt.

Damit ist klar, daß das "Potential" die Gestalt

$$\Phi(b_{41}) = \frac{A}{2} b_{41}^2 - \frac{B}{3} b_{41}^3 + \frac{C}{4} b_{41}^4 \quad (5.20)$$

haben muß, wobei die zusätzlich mögliche Konstante o.B.d.A. gleich Null gesetzt wurde. Die Tatsache, daß die stabile Phase diejenige ist, die dem absoluten Minimum von Φ entspricht, also den niedrigsten Φ -Wert über den ganzen b_{41} - Bereich hat, stellt nun die gesuchte zusätzliche Information dar, mit deren Hilfe der Phasenübergangspunkt bestimmt werden kann.

Die Diskussion des Phasenübergangs führt man am besten anhand einer Auftragung des "Potentials" gegen den Ordnungsparameter. Eine solche graphische Darstellung, die mit Hilfe des "Erlanger Grafik-Systems" (EGS) erstellt wurde, ist in Bild 7 gegeben. Die Φ -Werte betragen dabei das tausendfache des tatsächlichen Wertes. Das Potential ist ein Polynom vierten Grades, der Parameter an die gezeichneten Kurven ist die Temperatur des Systems via A, B, C. Wegen der obigen Wahl der Konstanten gehen die Kurven für alle Parameterwerte T durch den Ursprung und wegen $C > 0$ (siehe (5.11c)) für b_{41} gegen $-\infty$ gegen $+\infty$, was für eine Potentialfunktion natürlich immer der Fall sein muß. Bei hohen Temperaturen, wie z.B. T_h , gibt es nur ein einziges Potentialminimum, nämlich bei $b_{41} = 0$, d.h. in diesem Temperaturbereich ist die isotrope Phase die einzig mögliche. Bei einer gewissen Temperatur T_w , die niedriger liegt, hat das zugehörige Potential einen Wendepunkt (genauer: Sattelpunkt); ab hier bilden sich zusätzlich zum Minimum bei $b_{41} = 0$ ein Maximum und ein Minimum bei $b_{41} \neq 0$ aus. Dieses zweite Minimum bei nichtverschwindendem Wert des Ordnungsparameters ist dabei von besonderem Interesse. T_w ergibt sich aus der Tatsache, daß dort außer

$$\frac{\partial \Phi}{\partial b_{41}} = A b_{41} - B b_{41}^2 + C b_{41}^3 \quad (5.21)$$

auch noch

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial b_{41}^2} = A - 2B b_{41} + 3C b_{41}^2 \quad (5.22)$$

verschwinden muß.

Es ist leicht zu sehen, daß der in (5.18) angegebene Wert b_{41}^w für den Ordnungsparameter die Gleichungen (5.21) und (5.22) simultan erfüllt; wir haben dort also zu Recht den Index w (Wendepunkt von Φ) vergeben. Das sieht man sofort ein, wenn man sich vergegenwärtigt, daß (5.12) die Ableitung des "Potentials" ist und daß dort, wo sich die Zahl der Lösungen (5.13) und entsprechend die Zahl der Extrema von Φ von eins auf drei erhöht, gerade ein Wendepunkt vorliegt. Neben den Polynomkoeffizienten A_w , B_w , C_w und der Temperatur T_w , die durch (5.17) bzw. (5.16) gegeben sind, erhält man noch mit (5.20)

$$\Phi_w := \Phi(b_{41}^w) \approx 4.5548 \cdot 10^4 \quad (5.23)$$

für die Potentialfunktion am Wendepunkt.

Liegt T nun ein Stück unterhalb T_w , so ist die isotrope Phase stabil, es besteht aber daneben die Möglichkeit der Existenz einer metastabilen kristallinen Phase.

Diese Situation bleibt bis zu einer Temperatur

$$T_{\bar{u}} = T^* \left(1 - \frac{2}{9} \frac{B_{\bar{u}}^2}{C_{\bar{u}}} \right)^{-1} \approx 1.10253 T^* \quad (5.24)$$

bestehen, die dann erreicht ist, wenn die beiden Potentialminima auf gleicher Höhe liegen, d.h. $\Phi(b_{41}^{\bar{u}}) = \Phi(0)$ gilt. Dann sind isotrope und anisotrope Phase energetisch gleichwertig, bei $T_{\bar{u}}$ wird also der Phasenübergang flüssig --> fest stattfinden. Um die interessierenden Größen am

Übergangspunkt zu bestimmen, wird die nichtverschwindende Lösung von (5.12) in $\phi \stackrel{!}{=} 0$ (d.h. gleiche Ordinate für die beiden ϕ -Minima) eingesetzt, was auf

$$A_{\ddot{u}} = \frac{2B_{\ddot{u}}^2}{9C_{\ddot{u}}} \quad (5.25)$$

führt und mit (5.11) das oben angegebene $T_{\ddot{u}}$ bzw.

$$\beta_{\ddot{u}} = - \frac{31337 \cdot 3}{3455} \sqrt{\frac{14\pi}{5}} \approx - 80.70205 \quad (5.26)$$

ergibt. Einsetzen von (5.25) in (5.13) liefert dann

$$b_{41}^{\ddot{u}} = \frac{2B_{\ddot{u}}}{3C_{\ddot{u}}} \quad (5.27)$$

Weiter lassen sich bei Kenntnis von $T^*/T_{\ddot{u}}$ sofort die zugehörigen Werte der Polynomkoeffizienten angeben:

$$A_{\ddot{u}} \approx 0.09299 \quad , \quad (5.28a)$$

$$B_{\ddot{u}} \approx 0.92732 \quad , \quad (5.28b)$$

$$C_{\ddot{u}} \approx 2.05488 \quad , \quad (5.28c)$$

wodurch man schließlich mit (5.27) für b_{41} den Wert

$$b_{41}^{\ddot{u}} \approx 0.30085 \quad (5.29)$$

erhält. Bezeichnet man den maximal möglichen Wert des Ordnungsparameters, der wegen (4.6) +0.65 beträgt mit $b_{41}^{\max}$, so erhält man für den Übergangswert in Einheiten des Maximalwertes

$$\frac{b_{41}^{\ddot{u}}}{b_{41}^{\max}} \approx 0.45 \quad . \quad (5.30)$$

Der Übergangswert des Ordnungsparameters ist also positiv, was dem Übergang in ein einfach kubisches Gitter entspricht (siehe Diskussion in 4.2). Dadurch wird dokumentiert, daß der in der FPG verwendete Molekularfeldterm oder äquivalent dazu der in (2.8) gemachte Ansatz für die HAMILTONFUNKTION H_U so gewählt sind, daß sie gerade den Übergang zum einfach kubischen Gitter beschreiben. Um andere kubische Gitter, z.B. kubisch raumzentrierte zuzulassen, wären eine Erweiterung des Ansatzes für H_U bzw. weitere Molekularfeldterme in der FPG erforderlich.

Unterhalb $T_{\ddot{u}}$, also etwa bei T_t , liegt die anisotrope Phase energetisch günstiger, ist also stabil, wogegen die isotrope Phase nun metastabil ist. Ist man mit T schließlich bei T^* angelangt, so wird $A = 0$, es kann deshalb bei darunterliegenden Temperaturen keine isotrope Phase mehr geben. Ebenso wie bei sehr hohen Temperaturen keine kristalline Phase existiert, kann bei sehr tiefen keine flüssige Phase mehr auftreten. Dieser Sachverhalt ist voll in Übereinstimmung mit der alltäglichen Erfahrung.

Für $T < T^*$ gibt es außer der stabilen einfach kubischen Phase noch eine metastabile Phase vom fcc- oder bcc-Typ, was durch das Auftreten eines Potentialminimums bei negativen Werten des Ordnungsparameters zum Ausdruck kommt (vergleiche Diskussion in 4.2). Dieser Fall ist in Abb. 7 lediglich aus zeichnerischen Gründen nicht berücksichtigt, aber in Bild 10 schematisch enthalten.

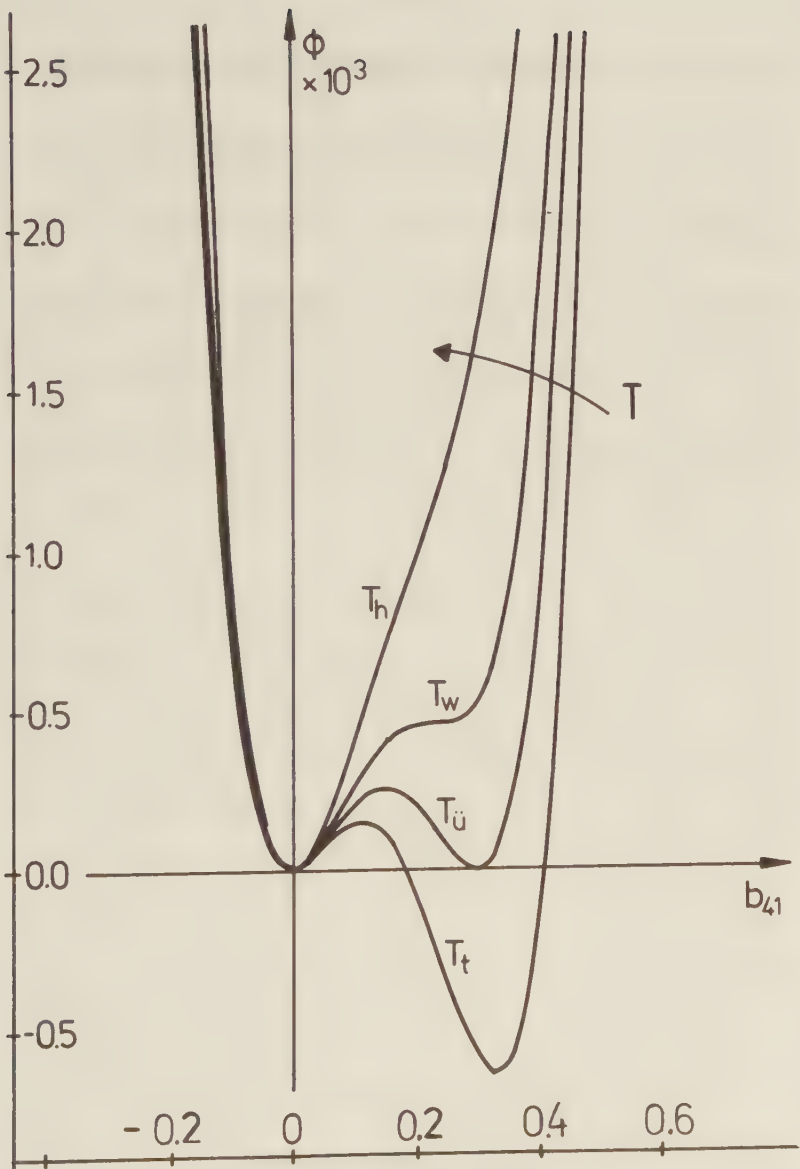


Bild 7: Potentialfunktion in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter mit Systemtemperatur als Kurvenparameter.

5.2.2) Phänomenologische Betrachtung zur Potentialfunktion

An dieser Stelle sind einige Gedanken angebracht, um den Bezug zwischen der bereits vorgestellten Ableitung aus der FPG und einer phänomenologischen LANDAUENTWICKLUNG für die "Potentialfunktion" ϕ herzustellen, die ϕ zwar von der Struktur her ebenfalls liefert, aber keine Aussagen über den Zusammenhang der Entwicklungskoeffizienten mit (semi-) mikroskopischen Parametern macht. Nachfolgende Überlegungen sind in ähnlicher Form unter anderem schon von HESS /41/ und PARDOWITZ /8/ bei der Untersuchung der Ausrichtungsprozesse in flüssigen Kristallen angestellt worden und gehen auf /42, 43/ zurück.

Zunächst macht man die Annahme, daß die spezifische Entropie s , das spezifische Volumen ρ^{-1} (ρ ist die Massendichte) und die spezifische innere Energie u jeweils in zwei Anteile aufgespalten werden können: einen, der von der Anisotropie abhängt und in der isotropen Phase verschwindet und einen zweiten, der unabhängig davon ist. Diese Anteile werden durch die Indizes '0' bzw. 'a' (anisotrop) unterschieden, man hat also:

$$S = S_0 + S_a , \quad (5.31a)$$

$$u = u_0 + u_a , \quad (5.31b)$$

$$\rho^{-1} = \rho_0^{-1} + \rho_a^{-1} . \quad (5.31c)$$

Ein Potenzreihenansatz nach dem Ordnungsparameter b_{41} , der hier aus Gründen der Bequemlichkeit mit $a := b_{41}$ bezeichnet wird, hätte für die 'a'-Anteile im einfachsten Fall folgendes Aussehen:

$$u_a = - \frac{1}{2} \epsilon a^2 , \quad (5.32a)$$

$$s_a = - \frac{k_B}{m} \left[\frac{1}{2} A_0 a^2 - \frac{1}{3} B a^3 + \frac{1}{4} C a^4 \right] , \quad (5.32b)$$

$$\rho_a^{-1} = - \frac{1}{2} v a^2 , \quad (5.32c)$$

wobei k_B die BOLTZMANN-Konstante und m die Masse eines Atoms ist. Die Größen ϵ und v sind charakteristische Werte für spezifische Energie und Volumen, die mit der durch a beschriebenen Anisotropie verknüpft sind; $\epsilon > 0$ und $v > 0$ sorgen dafür, daß die geordnete Phase energetisch günstiger liegt und das kleinere Volumen gegenüber der isotropen Phase besitzt. In den durch (5.32) gegebenen Größen u_a , s_a , ρ_a^{-1} können keine in a linearen Glieder auftreten, solange keine Vorzugsrichtung aufgrund einer äußeren Einwirkung besteht. Die spezifische Entropie muß in diesem Fall bis zu Termen vierter Potenz in a entwickelt werden, um thermodynamisch stabile Funktionen zu erhalten. Die Terme dritter und vierter Ordnung sind von ausschlaggebender Bedeutung für den Phasenübergang, ohne sie können die isotrope und die geordnete Phase nicht gleichzeitig beschrieben werden. Geeignete Werte der Koeffizienten A , B , C sorgen dafür, daß die eckige Klammer in (5.32b) positiv ist, wodurch gewährleistet wird, daß die geordnete Phase eine kleinere Entropie als die ungeordnete hat. Der Anteil der spezifischen GIBBS'schen Freien Energie, der mit der Anisotropie zusammenhängt, lautet

$$g_a = u_a + P \rho_a^{-1} - T s_a . \quad (5.33)$$

Einsetzen von (5.32) in g_a liefert

$$g_a = \frac{k_B T}{m} \left[\frac{A}{2} a^2 - \frac{B}{3} a^3 + \frac{C}{4} a^4 \right], \quad (5.34)$$

wobei

$$A := A_0 - \frac{m}{k_B T} (\epsilon + P v) = A_0 \left(1 - \frac{T^*}{T} \right) \quad (5.35)$$

mit

$$k_B T^* := \frac{m}{A_0} (\epsilon + P v) \quad (5.36)$$

ist.

Das bedeutet, daß die von uns verwendete Potentialfunktion $\Phi(b_{41})$ bis auf einen unwesentlichen Vorfaktor den mit der Anisotropie verknüpften Anteil der GIBBS'schen Freien Energie darstellt. Somit bietet sich folgende Interpretation an: für nicht zu hohe Temperaturen können Energie- und Dichteabnahme die Wirkung der Entropieabnahme überkompensieren, so daß es zu einem Phasenübergang kommt. Übrigens darf die Potenzreihenentwicklung von g_a kein lineares Glied enthalten, da andernfalls eine stabile isotrope Phase ($a = 0$) nicht möglich wäre.

EHRENFEST hat den Terminus "Phasenübergang n-ter Ordnung" eingeführt, der einen Phasenübergang bezeichnet, bei dem die n-ten Ableitungen der GIBBS'schen Freien Energie nach den intensiven Variablen als erste unstetig sind. Im Rahmen dieser Klassifizierung nach dem Verhalten bestimmter Ableitungen ist der Übergang flüssig $\rightarrow$ fest von erster Ordnung. Diese Tatsache spiegelt sich im Auftreten des Gliedes dritter Ordnung in der "Potentialfunktion" wieder, wodurch sich der Ordnungsparameter bei der Übergangstemperatur unstetig verhält.

5.3) Vergleich mit der selbstkonsistenten Gleichgewichtslösung

Wie in Absatz 2.3 ausführlich dargestellt, ist die stationäre Gleichgewichtslösung der FPG durch

$$f_{eq} \sim \exp\left(-\frac{\beta}{4} \overline{uuuu} :: \underline{\underline{a}}\right) \quad (5.37)$$

exakt in selbstkonsistenter Weise gegeben.

Das bedeutet, daß die Entwicklungskoeffizienten $b_{l\gamma}$, die ja die Mittelwerte der entsprechenden KHF sind, definitionsgemäß als

$$b_{l\gamma} = \langle P_{l\gamma} \rangle = \frac{\int e^{-\frac{\beta}{4} \overline{uuuu} :: \underline{\underline{a}}} P_{l\gamma} d^2u}{\int e^{-\frac{\beta}{4} \overline{uuuu} :: \underline{\underline{a}}} d^2u} \quad (5.38)$$

durch den Tensor vierter Stufe $\overline{uuuu}$ und seinen Mittelwert ausgedrückt werden können.

Da kartesische und sphärische Darstellung von f_{eq} innerhalb jeder Tensorstufe identisch sein müssen, hat insbesondere für die vierte Stufe

$$\sum_m Y_{4m} \langle Y_{4m}^* \rangle \stackrel{!}{=} \underline{\underline{\Phi}} :: \underline{\underline{\Phi}} :: \langle \underline{\underline{\Phi}} \rangle \quad (5.39)$$

mit $\underline{\underline{\Phi}} = \frac{1}{c} \overline{uuuu}$ zu gelten.

Durch Verwendung bekannter Beziehungen für kartesische Tensoren /18/ und Berücksichtigung der Tatsache, daß die linke Seite von (5.39) bei der betrachteten Symmetrie gleich $P_{41} \langle P_{41} \rangle$ ist, gewinnt man den Zusammenhang

$$\frac{3}{4} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \overline{uuuu} :: \langle \frac{3}{4} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \overline{uuuu} \rangle = P_{41} \langle P_{41} \rangle \quad (5.40)$$

Mit den Abkürzungen

$$\underset{\text{und}}{\overset{\text{III}}{\text{II}}} := \langle \Phi \rangle = \langle \frac{3}{4} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \overline{\text{uuuu}} \rangle \quad (5.41)$$

$$c = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{35}} \quad (5.42)$$

erhält man daraus

$$\overline{\text{uuuu}} :: \underset{\text{III}}{\text{II}} = c \, b_{41} \, P_{41} \quad . \quad (5.43)$$

Jetzt ist man in der Lage, die interessierenden Mittelwerte als Funktion der KHF P_{41} und ihres Mittelwertes b_{41} zu schreiben:

$$b_{\ell\gamma} = \frac{\int e^{q P_{41}} P_{\ell\gamma} d^2u}{\int e^{q P_{41}} d^2u} \quad , \quad (5.44)$$

wo bequem $q := -\frac{\beta}{4} c \, b_{41}$ definiert wurde.

5.3.1) Vergleich am Übergangspunkt

Nachdem β und b_{41} am Übergangspunkt im Rahmen der gemachten Näherungen aus 5.2 bekannt sind, kennt man auch den Wert der Hilfsgröße q an dieser Stelle:

$$q^{\ddot{u}} \approx 3.42904 \quad . \quad (5.45)$$

Damit ist es möglich, die rechte Seite von (5.44) numerisch zu berechnen und mit $b_{41}^{\ddot{u}}$ aus (5.29) zu vergleichen. Dazu wurde mit dem Programm D112 zur Integration von Funktionen bis zu sechs Variablen mit Hilfe GAUß'scher Quadra-

tur, die je sechs Punkte in gleichgroßen Teilintervallen des Integrationsbereichs verwendet, aus der CERN-Programmbibliothek gearbeitet, das mit relativ wenig Laufzeit sehr genaue Resultate beschafft. Diese wurden zur Kontrolle auch noch mit einem selbstentworfenen Integrationsprogramm auf der Basis der SIMPSON-Regel bestätigt. In Tabelle 1 sind nun für die drei relevanten totalsymmetrischen $P_{1\gamma}$ die Mittelwerte angegeben, die man einmal erhält, wenn man mit den Ergebnissen von 5.2 die rechte Seite von (5.44) ausrechnet, zum anderen diejenigen aus 5.2 direkt.

Tabelle 1: Vergleich der linken und rechten Seite der Mittelwertsformel (5.44) am Übergangspunkt

untersuchter Mittelwert	aus der rechten Seite von (5.44) mit (5.29)	direkt aus (5.29) mit (5.6), (5.7)
b_{41}^u	0.29704	0.30085
b_{61}^u	0.08122	0.10377
b_{81}^u	0.10590	0.09924

Der Vergleich zeigt eine recht gute Übereinstimmung der beiden Gleichungsseiten, insbesondere für die dominierende Größe b_{41} . Die in 5.2 erzielten Ergebnisse sind also mit der exakten Mittelwertsformel konsistent. Das ist zwar kein Beweis für die Zulässigkeit der verwendeten Näherungen, deutet aber stark darauf hin, daß der bisher eingeschlagene Weg vernünftig ist.

Daneben zeigt sich, daß die Übergangswerte von b_{61} und b_{81} in etwa gleich groß und in derselben Größenordnung wie derjenige von b_{41} sind. Somit erweist sich nachträglich, daß es zu dem in 5.1 praktizierten Vorgehen, sowohl den Beitrag sechster als auch den achter Stufe mitzunehmen, keine sinnvolle Alternative gibt.

5.3.2) Vergleich am Wendepunkt

Berechnet man (mit demselben Programm wie in 5.3.1) den Ausdruck

$$F(q) = \frac{\int e^{q P_{41}} P_{41} d^2 u}{\int e^{q P_{41}} d^2 u} \quad (5.46)$$

als Funktion von q , so entsteht eine Kurve durch den Ursprung, deren Gestalt in Bild 8 skizziert ist. Legt man nun Geraden mit der Steigung $m = -\frac{4}{\beta c}$ durch den Ursprung, so lautet deren Gleichung

$$h(q) = \left(-\frac{4}{\beta c}\right) q \sim Tq \quad (5.47)$$

Dabei ist c der konstante Faktor aus (5.42) und die Geradensteigung über β temperaturabhängig. In den Schnittpunkten der Geraden mit $F(q)$ sind die Gleichungen (5.46) und (5.47) gleichzeitig erfüllt, man hat damit die graphischen Lösungen von (5.44) vorliegen. Deshalb wurde über den gesamten in Frage kommenden q -Bereich zu jedem Tupel $(q, F(q))$ ausgerechnet, welche Steigung diejenige Gerade des Büschels haben muß, die durch diesen Punkt verläuft.

Gesucht wird nach dem Fall B, wo man eine Lösung ($\hat{=}$ Schnittpunkt) weniger als im Fall A und eine mehr als bei C hat. Diese Situation entspricht dem Wendepunkt in der Beschreibung durch die Potentialfunktion, d.h. die Steigung der Gerade B gehört zur Temperatur T_w , der Abszissenwert des Berührungspunkts ist q^w , wodurch wegen der Proportionalität auch b_{41}^w festgelegt ist. Es bereitet keine Schwierigkeiten, auf die beschriebene Art die maximal auftretende Geradensteigung und den dazugehörigen Berührungspunkt, d.h. die Gerade B zu ermitteln. Dagegen führt der Versuch, dieses Ergebnis auf "echt" graphische Art, also durch Hinschauen und Lineal anlegen, unmittelbar aus der graphischen Darstellung zu gewinnen, wegen der Form von $F(q)$ zu keinem brauchbaren Ergebnis.

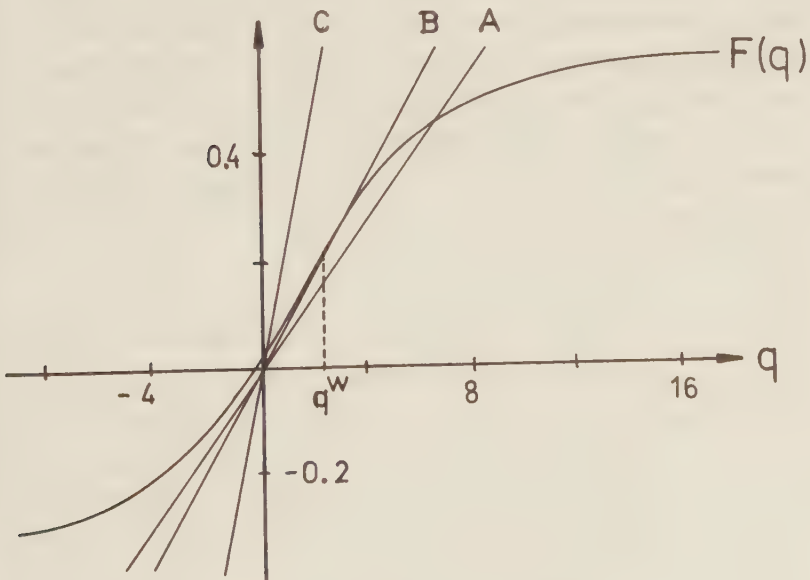


Bild 8: Graphische Bestimmung des Wendepunkts

Tabelle 2: Vergleich mit der graphischen Lösung
der Gleichung (5.44) am Wendepunkt

	b_{41}^w	β_w	T_w/T^*
aus der FPG im Rahmen der gemachten Näherungen	0.229	-79.6678	1.1684
aus der graphischen Lösung von (5.44)	0.211	-80.2463	1.1088

Die Werte in Tabelle 2 ergeben am Wendepunkt das gleiche Bild, das sich schon am Übergangspunkt gezeigt hatte, nämlich gute Verträglichkeit der exakten Lösung mit den im Rahmen der verwendeten Approximationen aus der FPG erhaltenen Resultate. Der Sachverhalt, daß die Diskrepanzen bei zwei unterschiedlichen Temperaturen so erfreulich gering ausfallen, erhöht das Vertrauen in die bisherige Vorgehensweise.

5.4) Skalierte Variable

Es besteht die Möglichkeit, die Diskussion von Paragraph 5.2 in größerer Allgemeinheit und elegant mit Hilfe skaliertener Variabler zu führen /3, 44/.

Dazu definiert man den skalierten Ordnungsparameter

$$Q := \frac{b_{41}}{b_{41}^*} \quad (5.48)$$

und die dimensionslose skalierte Temperaturvariable

$$\vartheta = \frac{A}{A_{\ddot{U}}} = \frac{1 - \frac{T^*}{T}}{1 - \frac{T^*}{T_{\ddot{U}}}} = \frac{T - T^*}{T_{\ddot{U}} - T^*} \frac{T_{\ddot{U}}}{T} \sim \frac{T - T^*}{T} \quad (5.49)$$

Die Größe ϑ ist ein Maß für die relative Abweichung der Systemtemperatur von der pseudokritischen Temperatur T^* . Die Potentialfunktion (5.20) kann dann gemäß

$$\Phi(b_{41}) = \frac{1}{2}(b_{41}^{\ddot{U}})^4 \zeta \tilde{\Phi}(Q) \quad (5.50)$$

mit

$$\tilde{\Phi}(Q) = \frac{1}{2} \vartheta Q^2 - Q^3 + \frac{1}{2} Q^4 \quad (5.51)$$

als Funktion von Q und ϑ geschrieben werden.

Dabei ist zu betonen, daß die Koeffizienten der Terme dritter und vierter Ordnung in (5.51) universell, also für alle derartigen Potentialfunktionen gleich sind.

Die Extremwerte von Φ sind durch die Forderung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial Q} = 0 \quad (5.52)$$

bestimmt, was in Analogie zu (5.13) von

$$Q = 0 \quad (5.53)$$

und

$$Q_{1/2} = \frac{3}{4} (1 \pm \sqrt{1 - \frac{8}{9} \Phi}) \quad (5.54)$$

erfüllt wird. Der Wendepunkt befindet sich dementsprechend bei $\Phi_w = \frac{9}{8}$.

Durch einfache Umformungen und Quadrieren erhält man aus (5.54):

$$\Phi = -2Q^2 + 3Q \quad (5.55)$$

Die Orte der Extrema des Potentials liegen demzufolge auf einer Parabel $\Phi(Q)$ durch den Ursprung.

Der Scheitel der Parabel, der durch

$$\frac{\partial \Phi}{\partial Q} = 0 \quad (5.56)$$

bestimmt ist, hat die Koordinaten

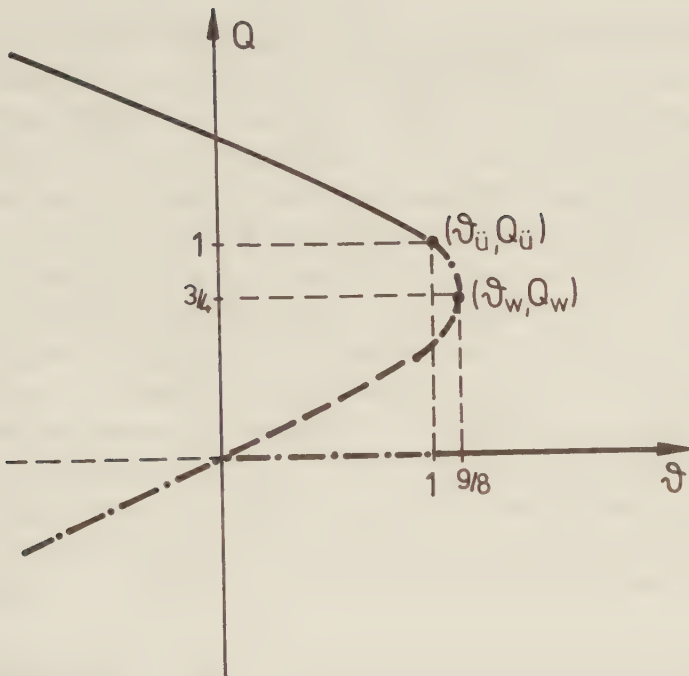
$$Q_w = \frac{3}{4} \quad , \quad \Phi_w = \frac{9}{8} \quad , \quad (5.57)$$

was dem Wendepunkt in der Auftragung $\Phi(b_{41})$ entspricht.

Der Übergangspunkt ist wegen der Definitionen (5.48) und (5.49) natürlich bei

$$Q_U = \Phi_U = 1 \quad (5.58)$$

Damit lassen sich in Bild 9 die Kurven, auf denen sich die Potentialextrema, insbesondere auch die Minima befinden, graphisch darstellen.



- : absolutes Potentialminimum $\rightarrow$ stabil
- : relatives Potentialminimum $\rightarrow$ metastabil
- : Potentialmaximum $\rightarrow$ instabil

Bild 9: Orte der Extrema der Potentialfunktion
in skalierten Variablen $Q(\phi)$

Man erkennt sehr schön, wann in Abhängigkeit von ϕ (also praktisch von der Temperatur) die ungeordnete Phase ($Q = 0$) bzw. die geordnete Phase ($Q \neq 0$) stabil (absolutes Minimum), metastabil (relatives Minimum) oder nicht erlaubt sind. Bei hohen Temperaturen, sprich großem ϕ , ist die isotrope Phase stabil, man bewegt sich längs der ϕ -Achse. An der Stelle $\phi = 1$ erfolgt der Phasenüber-

gang zur kristallinen Phase, d.h. der Q-Wert springt von Null auf Eins. Unterhalb $\vartheta = 1$ (entspricht der Übergangstemperatur) folgt die stabile, geordnete Phase dem oberen Parabelast, da dieser zur '+'-Lösung (5.54) von (5.52) gehört. Der untere Parabelast gehört dementsprechend zur '-'-Lösung, beschreibt also für $\vartheta > 0$ das Potentialmaximum. Im Ursprung ist $T^* = T$, damit wird $A = 0$ und die Phasen mit verschwindendem Q (ϑ -Achse) und $Q = \frac{3}{4}(1 - \sqrt{\dots})$ (unterer Ast der Parabel) tauschen die Rollen als metastabile bzw. instabile Phase. Abschließend sei nachdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Parabel und die damit verbundene Diskussion des Phasenübergangs von den spezifischen Größen T^* , $T_{\ddot{u}}$, $b_{41}^{\ddot{u}}$ völlig unabhängig und damit für alle derartigen ("LANDAU-artigen") Ansätze gleichermaßen gültig ist.

Zum Vergleich ist in Bild 10 die Linie der Potentialextrema, wie eben in skalierten Variablen anhand Bild 9 besprochen, in der ursprünglichen $\phi(b_{41})$ -Graphik schematisch eingezeichnet. Es besteht wohl kein Zweifel, daß die Parabel demgegenüber die eingängigere Art der Darstellung ist.

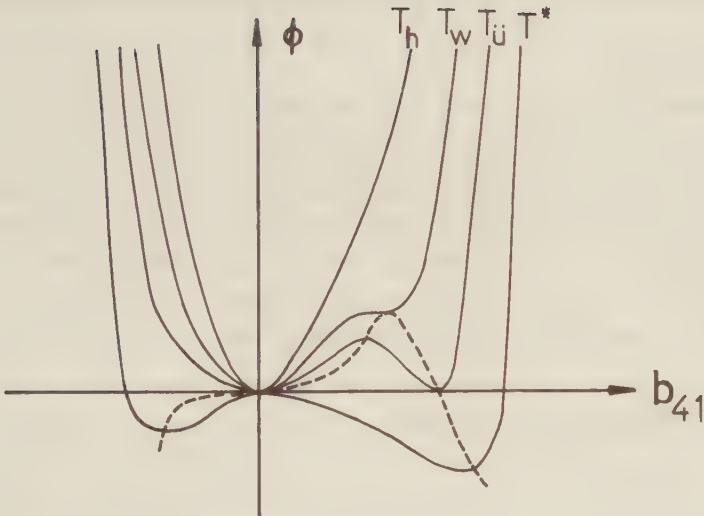


Bild 10: Linie der Potentialextrema

Nachfolgend sind die verschiedenen Fälle sowohl in der "Normaldarstellung" als auch mittels der skalierten Variablen tabellarisch zusammengefaßt.

Tabelle 3: Übersicht der möglichen Phasen bei verschiedenen Temperaturen, mit $Q_1(2)$ aus (5.54), $a_1(2)$ bezeichnet die nach (5.13b) erlaubten Werte des Ordnungsparameters

stabile Phase	$Q = 0$	isotrop	$\vartheta > 1$	$b_{41} = 0$	$T > T_{ü}$
	$Q = Q_1$	kubisch	$\vartheta < 1$	$b_{41} = a_1$	$T < T_{ü}$
meta- stabile Phase	$Q = Q_1$	kubisch	$1 < \vartheta < \frac{9}{8}$	$b_{41} = a_1$	$T_{ü}^* < T < T_w$
	$Q = 0$	isotrop	$0 < \vartheta < 1$	$b_{41} = 0$	$T < T < T_{ü}$
	$Q = Q_2$	fcc/bcc	$\vartheta < 0$	$b_{41} = a_2$	$T < T^*$

6) Auswirkungen einer Scherströmung auf den Phasenübergang

Nachdem wir im vorigen Kapitel den Gleichgewichtsfall untersucht haben, soll das System nun einer von außen angelegten Scherströmung unterworfen sein. Die Auswirkungen dieser äußeren Störung, also die Modifikationen gegenüber dem Gleichgewichtsphasenübergang werden in diesem Paragraphen exemplarisch anhand eines einfach zu handhabenden Strömungsprofils diskutiert.

6.1) Ebene COUETTE-Strömung

Als Strömungstyp wählen wir die oft benutzte (z.B. /45, 46/) COUETTE-Strömung zwischen ebenen, parallelen Platten, wobei wie üblich davon ausgegangen wird, daß sich das in Bild 11 veranschaulichte lineare Geschwindigkeitsprofil in der Flüssigkeit ausbildet. Natürlich wird ein solches Strömungsfeld in der Praxis nicht nach dem hier skizzierten Schema erzeugt, sondern man bringt die Flüssigkeit zwischen zwei schnell rotierende konzentrische Zylinder.

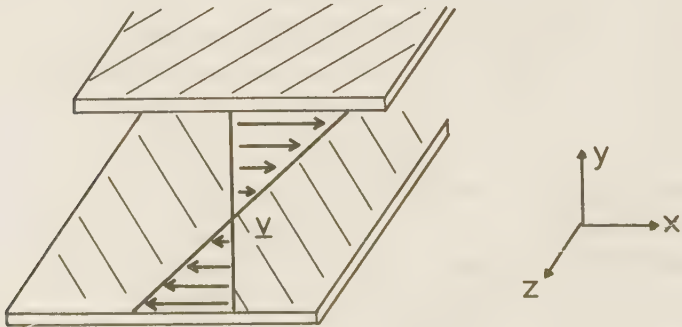


Bild 11: Ebene COUETTE-Strömung

Die Achsen seien dabei so gewählt, daß

$$\underline{v} = v_x(y) \underline{e}^x, \quad (6.1)$$

d.h. die Strömungsgeschwindigkeit zeigt in x- und ändert sich nur längs der y-Richtung. Die einzige nichtverschwindende Komponente des Geschwindigkeitsgradiententensors ist

$$G := \frac{\partial v_x}{\partial y} = \nabla_y v_x. \quad (6.2)$$

Im weiteren wird G als Scherrate bezeichnet, weil es ja ein Maß für die Stärke der vom Strömungsfeld verursachten Scherwirkung ist. Man sieht sofort, daß mit

$$\underline{\omega} = -\frac{G}{2} \underline{e}^z \quad (6.3)$$

und

$$\overline{\nabla v} = G \underline{e}^x \underline{e}^y \quad (6.4)$$

die Größen, die die Strömung charakterisieren, für diesen Strömungstyp eine besonders einfache Gestalt annehmen. Die Achsenwahl (6.1) sorgt also insbesondere dafür, daß $\underline{\omega}$ in z-Richtung zeigt und ist deswegen konsistent mit der in Kap. 3 getroffenen Wahl

$$\underline{\omega} = \omega \underline{e}^z, \quad (6.5)$$

wobei zwischen ω und der Scherrate der Zusammenhang

$$\omega = -\frac{G}{2} \quad (6.6)$$

besteht.

Die (6.3) und (6.4) entsprechenden sphärischen Komponenten sind hier

$$(\overline{\nabla v})_{2\pm 2} = \pm \frac{i}{2} G \quad (6.7)$$

und

$$\underline{\omega} = - \frac{G}{2} \underline{e}^0 . \quad (6.8)$$

Wegen

$$(\overline{\nabla v})_{22} = - (\overline{\nabla v})_{2-2} = \frac{i}{2} G \quad (6.9)$$

enthält - wie es ja sein muß - die sphärische Darstellung, genauso wie die kartesische, nur eine einzige relevante Komponente, wodurch die Summation über die m-Komponenten von $(\overline{\nabla v})_{2m}$ im Endeffekt auf nur einen nichtverschwindenden Summanden führt.

Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang noch die folgende Aufspaltung des Geschwindigkeitsfeldes in einen Rotationsanteil ($\sim \underline{\omega}$) und einen Deformationsanteil $(\overline{\nabla v})$ gemäß

$$\nabla_{\mu} v_{\nu} = \epsilon_{\mu\nu\lambda} \omega_{\lambda} + \overline{\nabla_{\mu} v_{\nu}} , \quad (6.10)$$

wobei $\epsilon_{\mu\nu\lambda}$ der LEVI-CIVITA-Tensor (siehe z.B. /47/) ist. Bild 12 zeigt eine graphische Zerlegung des Strömungsfeldes, die diesem Sachverhalt Rechnung trägt; dabei ergibt die Superposition der beiden rechts gezeichneten Anteile die ursprüngliche Geschwindigkeit $\underline{v}$. Man sieht daraus deutlich, daß der erste Anteil versucht, die Flüssigkeit lokal zu drehen, wohingegen der zweite das Bestreben hat, in die $x = y$ - Richtung zu schieben (und zwar um so stärker, je weiter man vom Ursprung entfernt ist).

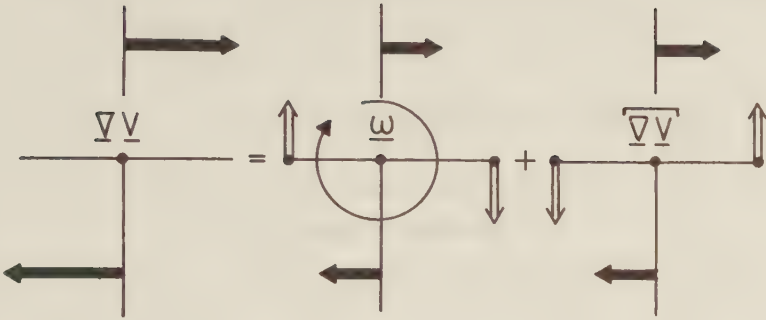


Bild 12: Zerlegung des Strömungsfeldes in Rotations- und Deformationsanteil in der xy-Ebene

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird obige Zerlegung einen wesentlichen Beitrag zum anschaulichen Verständnis der Einwirkung der Strömung auf die Verteilungsfunktion liefern.

6.2) FPG mit Geschwindigkeitsgradient

6.2.1) Diskussion der zusätzlichen Beiträge

Es ist klar, daß bei Vorhandensein einer Scherströmung neben den in 5.1 verwendeten totalsymmetrischen P_{1Y} noch zusätzliche Beiträge berücksichtigt werden müssen. Dabei handelt es sich natürlich um diejenigen b_{1Y} , die über den $\underline{\omega}$ - oder den $\overline{\nabla v}$ -Term (siehe (5.2) und auch (3.23)) an die b_{41} - Gleichung ankoppeln.

Im Fall des $\underline{\omega}$ -Terms ist das alleine $b_{49} \sim (a_{44} - a_{4-4})$, wie unmittelbar aus den zum Aufbau von b_{41} benötigten a_{1m} - Gleichungen abgelesen werden kann. Erheblich verwickelter stellt sich die Situation beim $\overline{\nabla v}$ -Term dar; dabei ist eine subtilere Argumentation erforderlich. Hier können wegen des CGK (20,10|40), der in allen a_{4m} - Gleichungen auftritt, nur a_{1m} bzw. b_{1Y} mit geraden l eine Rolle spielen. Daneben erscheint auch stets $(2m', \tilde{m} | 4m)$, wobei wegen (6.9) nur die Werte $m' = \pm 2$ beitragen und m gemäß der Zusammensetzung von b_{41} aus a_{4m} nur die Werte $0, \pm 4$ annimmt. Deswegen und aufgrund der stets für die CGK gültigen Beziehungen $m' + \tilde{m} = m$ kommen insgesamt nur gerade $\tilde{m}$ in Frage. Die möglichen Ankopplungen sind also auf solche $a_{1\tilde{m}}$ beschränkt, die in beiden Indizes gerade sind, was auch die Auswahl der b_{1Y} sehr vereinfacht, da diese, wie bereits erwähnt, entweder nur a_{1m} mit lauter geraden oder lauter ungeraden m enthalten. Zusammen mit der Dreiecksungleichung verbleiben schließlich nur noch die Stufen $\tilde{m} = 2, 4, 6$ im Rennen. Davon wird die sechste Stufe als Beitrag höherer Ordnung vernachlässigt; schließlich werden durch die Ankopplungen ja nur vergleichsweise

geringfügige Modifikationen des eigentlichen Effekts beschrieben und selbst bei dessen Behandlung höhere Stufen als $l = 4$ nur näherungsweise berücksichtigt.

Alles in allem müssen dann in der b_{41} - Gleichung mitgenommen werden:

- b_{49} : über den $\underline{\omega}$ -Term (exakt),
- b_{25}, b_{46} : über den $\overline{\nabla v}$ -Term (bis einschließlich vierte Stufe exakt),
- b_{42} .

Nachdem das Auftreten der ersten drei Koeffizienten bereits vorab begründet wurde, muß dies für b_{42} noch nachträglich geschehen:

Der Zusammenhang der Kugelfunktionen in zwei zueinander gedrehten Koordinatensystemen (siehe z.B. /23, 26/) lautet

$$Y_{lm}(\theta', \varphi') = \sum_m Y_{lm}(\theta, \varphi) \langle l m' | D(\alpha, \beta, \gamma) | l m \rangle, \quad (6.11)$$

wobei α, β, γ die EULER-Winkel sind und in spitzen Klammern das Matrixelement der Drehmatrix angegeben ist, die die Drehung vom ungestrichenen ins gestrichene Koordinatensystem vermittelt. Bei der hier zu betrachtenden aktiven Drehung um den Winkel γ um die z-Achse (COUETTE-Geometrie: $\underline{\omega}$ ist parallel $\underline{e}^z$!) nimmt (6.11) die einfache Gestalt

$$Y_{lm}(\theta, \varphi') = Y_{lm}(\theta, \varphi) [\cos \gamma + i \sin \gamma] \quad (6.12)$$

an, so daß P_{41} gemäß seiner Darstellung als Linearkombi-

nation von Y_{1m} bei dieser Operation in

$$\begin{aligned}
 P_{41}(\theta, \varphi') &= \sqrt{\frac{7}{12}} Y_{40} \\
 &+ \sqrt{\frac{5}{24}} \cos 4 \gamma [Y_{44}(\theta, \varphi) + Y_{4-4}(\theta, \varphi)] \\
 &+ i \sqrt{\frac{5}{24}} \sin 4 \gamma [Y_{44}(\theta, \varphi) - Y_{4-4}(\theta, \varphi)]
 \end{aligned} \tag{6.13}$$

übergeht.

Der letzte Summand auf der rechten Seite von (6.13) ist proportional zu P_{49} , die beiden anderen können als Linearkombinationen von P_{41} und P_{42} geschrieben werden, d.h. die Transformation hat die Gestalt:

$$P_{41} \xrightarrow[\text{um } \gamma \text{ um } z]{\text{Drehung}} A(\gamma) P_{41} + B(\gamma) P_{42} + C(\gamma) P_{49} \quad .(6.14)$$

Eine Struktur, deren Anisotropie in einem bestimmten Koordinatensystem ausschließlich durch P_{41} beschrieben wird, erfordert also in gedrehter Lage - obwohl noch im gleichen Maß symmetrisch - obige Linearkombination von P_{41} , P_{42} , P_{49} zu seiner Darstellung. Will man nun studieren, wie die Symmetrie der OVF durch den Geschwindigkeitsgradienten gestört wird, muß richtigerweise außer P_{41} und P_{49} auch P_{42} in die Betrachtungen einbezogen werden, um die reine Drehung von der Störung der Symmetrie (Verzerrung) trennen zu können.

Es ist also erforderlich, neben der zentralen b_{41} - Gleichung, die (zusammen mit den geeigneten Einsetzungen aus der b_{61} - und b_{81} - Gleichung) zur Behandlung des Gleichgewichtsfalls ausreichend war, zusätzlich die Gleichungen für die vier (im Gleichgewicht verschwindenden) Koeffizienten b_{25} , b_{42} , b_{46} , b_{49} aufzustellen. Man gewinnt sie

nach dem in 4.3 erläuterten Verfahren aus den zugrundeliegenden a_{lm} - Gleichungen; um welche es sich dabei im einzelnen handelt, ersieht man aus dem Anhang A.4. Die b_{41} - Gleichung enthält jetzt natürlich weitaus mehr Terme als die Gleichgewichtsversion (5.3). Dabei werden im MFT von den Ankopplungen sechster Stufe (... $b_{4\gamma}b_{6\gamma'}$) und achter Stufe (... $b_{4\gamma}b_{8\gamma'}$) nach wie vor nur die totalsymmetrischen Beiträge ... $b_{41}b_{61}$ und ... $b_{41}b_{81}$ in der in 5.1 beschriebenen Näherung (5.6, 5.7) berücksichtigt. Das ist nur konsequent, da ja auch im $\overline{v}v$ -Term der Einfluß von Tensoren sechster Stufe, die nicht totalsymmetrisch sind - und andere treten dort nicht auf - vernachlässigt wird. Die Philosophie, die dahinter steht, ist, die höheren Tensorstufen (sechs und acht) nur zur Beschreibung des Haupteffektes heranzuziehen und die der Störung nur in niedrigerer Ordnung, d.h. mit Tensoren der Stufen ≤ 4 , durchzuführen.

Bei den restlichen vier Gleichungen verfährt man wie oben beschrieben. Die Ankopplungen sechster und achter Stufe enthalten hierbei keine totalsymmetrischen Beiträge (konkret: ... $b_{41}b_{61}$ und ... $b_{41}b_{81}$ kommen nicht vor) und werden deswegen weggelassen.

Das auf diese Weise erhaltene System von fünf gekoppelten Gleichungen kann man numerisch lösen. Dazu wurde das Programm CO5NBF aus der "NAG"-Programmbibliothek des Regionalen Rechenzentrums Erlangen (RRZE) zur Lösung von N gekoppelten Gleichungen für N Variable mittels einer Modifikation der "POWELL-Hybridmethode" verwendet. Dabei wird die Korrektur bei jedem Iterationsschritt als konvexe Kombination der Richtungen, die das NEWTON-Verfahren und die skalierten Gradienten liefern, bestimmt.

6.2.2) Relaxation in die geordnete Phase

Behandelt man nun das gekoppelte Gleichungssystem in genau der Gestalt, wie es sich als Endpunkt der Diskussion in 6.2.1 ergibt, also mit den dort besprochenen Näherungen in Deformations- und Molekularfeldterm, so erhält man damit keine brauchbaren Aussagen über den Einfluß der Scherströmung. Insbesondere würde demzufolge b_{41} im Widerspruch zur Erwartung stark ansteigen und dann den Maximalwert von P_{41} bei weitem übersteigen. Das Anwachsen entspräche einer Erhöhung der Symmetrie aufgrund der Störung, das Überschreiten des Maximalwertes ist schon rein mathematisch (vergleiche (4.6)) nicht möglich.

Was sind nun die Gründe für dieses Verhalten?

Betrachtet man die b_{49} - Gleichung im nichtstationären Fall bei verschwindendem Geschwindigkeitsgradienten, so erhält man:

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} b_{49} + w b_{49} \{20 + \beta [\dots b_{01} + \dots b_{41} + \dots b_{61} + \dots b_{81}]\} \quad (6.15)$$

Einsetzen der Werte am Übergangspunkt, $\beta_{\ddot{u}}$ und $b_{41}^{\ddot{u}}$, liefert dann

$$\frac{\partial}{\partial t} b_{49} + w b_{49} \{20 - 18.1 - 5.6 - 0.01 - 2.8\} = 0, \quad (6.16)$$

wobei wie bisher der Zusammenhang (5.6, 5.7) von b_{61} und b_{81} mit b_{41} verwendet wurde.

Da w als inverse Relaxationszeit positiv ist, ist der Vorfaktor des in b_{49} linearen Gliedes insgesamt negativ. Bei einer infinitesimalen Abweichung von der geordneten

Phase ($b_{41} \approx b_{41}^{\ddot{u}}$) dergestalt, daß außer den totalsymmetrischen $P_{1\gamma}$ nur P_{49} einen nichtverschwindenden Mittelwert ($b_{49} \neq 0$) hat, was ja durchaus vorkommen kann, hätte das zur Folge, daß keine Relaxation in die geordnete Phase stattfindet. Eine Relaxation in die isotrope Phase ist dagegen noch gewährleistet, da dann wegen $b_{41} = 0$ in (6.15) nur die beiden ersten Terme in der geschweiften Klammer übrigbleiben und der Vorfaktor alles in allem positiv bleibt.

Im Fall des Koeffizienten b_{49} wird also der vom Diffusionsterm herrührende, exakt behandelte Ausdruck ($20wb_{49}$ in (6.15) bzw. (6.16)) durch die vom MFT stammenden Terme in der hier betrachteten Näherung überkompensiert. Das führt, wie wir gesehen haben, zu einem falschen Relaxationsverhalten von b_{49} und bewirkt andererseits wegen der Ankopplung von b_{49} im Rotationsterm von b_{41} das unphysikalische Anwachsen des Ordnungsparameters. Es steht außer Zweifel, daß die Relaxation in die geordnete Phase auch für b_{49} gewährleistet sein muß oder gleichbedeutend damit die geschweifte Klammer in (6.15) größer Null zu sein hat. Der Grund für ihren negativen Wert ist, daß ihr Vorzeichen - im Unterschied zur Situation bei den übrigen $b_{1\gamma}$ - empfindlich von den bisher gemachten Näherungen abhängt. Das betrifft zum einen die Gleichgewichtsübergangswerte $\beta_{\ddot{u}}$ und $b_{41}^{\ddot{u}}$, die ihrerseits unter einer ganzen Reihe von Approximationen bestimmt wurden, zum anderen mußten zwangsläufig eine Vielzahl von Querkopplungen im MFT ignoriert werden, deren Fehlen das Relaxationsverhalten ebenfalls beeinträchtigt. Um nun Abhilfe zu schaffen, wurde in allen "Sekundärgleichungen", das sind diejenigen für b_{25} , b_{42} , b_{46} und b_{49} , im Molekularfeldterm nur noch der im jeweiligen Koeffizienten lineare Anteil berück-

sichtigt. Dieses Vorgehen ist konsequent, da für alle $b_{1\gamma}$ (bis auf den Ordnungsparameter) einheitlich verfahren wird, und plausibel insofern, als damit die unverzichtbare Relaxation sowohl in die isotrope als auch in die geordnete Phase beschrieben wird.

Damit gelangt man nach den vorhergehenden, etwas langwierigen Ausführungen zu folgendem gekoppelten Gleichungssystem für die fünf relevanten $b_{1\gamma}$:

$$\frac{\partial}{\partial t} b_{25} + 6 \omega b_{25} + \alpha \omega G \left[\frac{3}{20\pi} + \frac{4\sqrt{35}}{105} b_{41} - \frac{8}{21} b_{42} \right] = 0 \quad (6.17a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} b_{42} - 2 \sqrt{\frac{7}{3}} \omega b_{49} + 20 \omega b_{42} + \alpha \omega G \left[\frac{20}{21} b_{25} - \frac{\sqrt{3}}{7} b_{46} \right] \\ + \beta \omega \frac{2}{3} \sqrt{\frac{10}{7}} b_{01} b_{41} = 0 \quad , \end{aligned} \quad (6.17b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} b_{46} + 20 \omega b_{46} + \alpha \omega G \left[-\frac{1}{11} \sqrt{\frac{15}{7}} b_{41} - \frac{\sqrt{3}}{7} b_{42} \right] \\ + \beta \omega \frac{2}{3} \sqrt{\frac{10}{7}} b_{01} b_{46} = 0 \quad , \end{aligned} \quad (6.17c)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} b_{49} - 2 \omega \left[\sqrt{\frac{5}{3}} b_{41} - \sqrt{\frac{7}{3}} b_{42} \right] + 20 \omega b_{49} \\ + \beta \omega \frac{2}{3} \sqrt{\frac{10}{7}} b_{01} b_{49} = 0 \quad , \end{aligned} \quad (6.17d)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} b_{41} + 2 \sqrt{\frac{5}{3}} \omega b_{49} + 20 \omega b_{41} - \frac{2}{3} \sqrt{\frac{5}{7}} \alpha \omega G [b_{25} + \frac{3\sqrt{3}}{22} b_{49}] \\ & + \beta \omega \left\{ \frac{2}{3} \sqrt{\frac{10}{7}} b_{01} b_{41} - \frac{17\sqrt{10}}{3 \cdot 77} b_{25} b_{46} + \frac{6\sqrt{30}}{11 \cdot 13} b_{41}^2 + \frac{2}{7} b_{42}^2 (6.17e) \right. \\ & \left. - \frac{13}{7} b_{46}^2 + b_{49}^2 + \left(\frac{40}{3 \cdot 11^2 \cdot 13 \cdot 21} + \frac{560}{3 \cdot 11 \cdot 13^2 \cdot 17} \right) \beta b_{41}^3 \right\} = 0. \end{aligned}$$

In der hier vorliegenden Form dient obiges System von Gleichungen als Grundlage aller weiteren Überlegungen; seine stationären Lösungen werden später ausführlich diskutiert. Um ein Gefühl für die Güte der Näherungen im MFT zu bekommen, auf denen (6.17) basiert und die der Wahl einer bestimmten Relaxationszeit τ_{eff} entsprechen, soll diese mit einer verbesserten Relaxationszeit τ_{ver} verglichen werden. Bei der Aufstellung des Gleichungssystems wurde in den Gleichungen für die "sekundären" b_{ly} (alle außer b_{41}) der MFT nur in linearer Näherung erfaßt. Man hat also für die b_{4y} statt der inversen Relaxationszeit 20ω , welche man ohne MFT bekommt, die temperaturabhängige, effektive, inverse Relaxationszeit

$$\tau_{\text{eff}}^{-1} = 20 \omega A = 20 \omega \left(1 - \frac{T}{T^*} \right) \quad (6.18)$$

verwendet. Dem entspricht die Vorstellung, daß die sekundären b_{ly} mit derselben Relaxationszeit in die kristalline und in die isotrope Phase relaxieren. Andererseits ist das auch die Relaxationszeit, mit der b_{41} in die kristalline Phase relaxiert, wenn die b_{41} - Gleichung zuvor linearisiert wird.

Bezeichnet man den Gleichgewichtswert von b_{41}^u mit b_{41}^{eq} , geht mit dem Ansatz

$$b_{41} = b_{41}^{eq} + \delta \quad (6.19)$$

in die b_{41} - Gleichung und bricht bei Gliedern linear in δ ab, so erhält man eine etwas andere inverse Relaxationszeit:

$$\tau_{ver}^{-1} = 20 w [A - 2B b_{41}^{eq} + 3C (b_{41}^{eq})^2] , \quad (6.20)$$

die ebenso wie τ_{eff} eine Funktion der Temperatur ist. Man kann hoffen, damit eine verbesserte Beschreibung gegenüber τ_{eff} gewonnen zu haben. Die beiden inversen Relaxationszeiten sind in Abb. 13 gegen T^*/T aufgetragen. Am Gleichgewichtsübergangspunkt ($T^*/T = 0.907$) unterscheiden sie sich fast nicht. Mit abnehmender Temperatur wird die Abweichung zwar größer, bleibt aber selbst bei der niedrigst möglichen Phasenübergangstemperatur (welche das ist, wird in 6.3.3 ermittelt), die dem rechten Endpunkt der Kurven entspricht, unter 10 %. Beide Zeiten wachsen mit abnehmender Temperatur schwach an, d.h. die Relaxation wird bei tieferen Temperaturen immer stärker behindert.

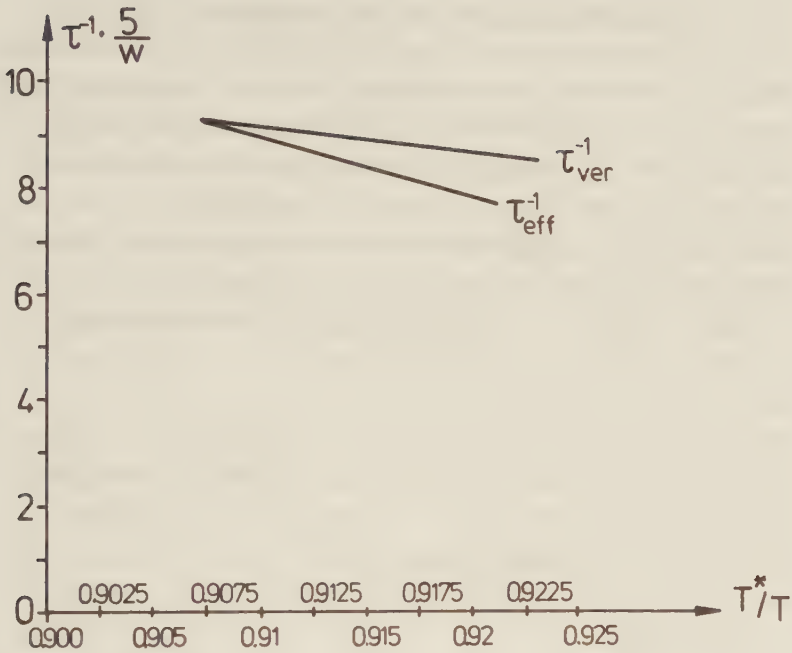


Bild 13: Relaxationszeiten als Funktion der Temperatur

Der Vergleich zeigt, daß die Verwendung des Gleichungssystems (6.17) als Grundlage der Diskussion des Nichtgleichgewichtsphasenübergangs aufgrund des geringen Unterschieds zwischen τ_{eff} und τ_{ver} gerechtfertigt ist.

6.2.3) Stärkeparameter des Deformationsterms

Es ist an der Zeit, sich Gedanken über den Parameter α zu machen, der als Vorfaktor des $\overline{\nabla v}$ -Terms in der FPG (2.1) ein Maß für die Stärke des Deformationseinflusses der Strömung ist. Da nicht bekannt ist, wie α mit dem mikroskopischen Wechselwirkungspotential zusammenhängt, behilft man sich mit gewissen Modellvorstellungen. Ein ähnliches Vorgehen wurde zur Beschreibung der Orientierung von Flüssigkristallen schon früher /14, 48/ praktiziert und geht auf /19, 20/ zurück.

Für ein Rotationsellipsoid mit dem Halbachsenverhältnis $p = R_1/R_2$, wo R_1 die zu $\underline{u}$ parallele Halbachse bezeichnet, erhält man /48/ für den Vorfaktor des $\overline{\nabla v}$ -Terms den Ausdruck

$$\kappa = \sqrt{\frac{6}{5}} \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1} \quad , \quad (6.21)$$

das bedeutet: $\kappa > 0$, $= 0$, < 0 für prolate, sphärische und oblate Gestalt. Die Größe κ steht also mit der Nicht-sphärizität der betrachteten Teilchen in Zusammenhang.

Verwendet man die Abkürzung

$$b := \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1} \quad (6.22)$$

für den Quotienten aus (6.21), so nähert sich b für Teilchen, die in $\underline{u}$ -Richtung sehr langgestreckt sind ($R_1 \gg R_2$), dem Wert 1.

Die Analogie zwischen dem eben beschriebenen Fall der Rotationsellipsoide und der uns interessierenden Situation der Flüssigkeit nahe am Phasenübergang besteht darin, daß die Zweierstrukturen (siehe Abschnitt 2.1), bestehend aus zwei Teilchen und ihrer "Bindungsrichtung", gewissermaßen als längliche Stäbchen aufgefaßt werden und damit an die Stelle der ellipsoidalen Teilchen treten. Da die Bindungsrichtung durch $\underline{u}$ festgelegt ist, was im übertragenen Bild eher prolaten Stäbchen entspricht, sollten im Bereich

$$0 < b < 1 \quad (6.23)$$

alle sinnvollen Werte für b enthalten sein. Der Vergleich mit den Arbeiten /14, 48/ liefert den Zusammenhang zwischen dem in der FPG verwendeten Stärkeparameter α und der "quasimolekularen" Größe b :

$$\alpha = - \frac{b}{w} \quad , \quad (6.24)$$

der im weiteren in den $b_{1\gamma}$ - Gleichungen verwendet wird.

6.2.4) Endgültiges Gleichungssystem bei Anwesenheit einer Scherströmung

Es bietet sich an, von jetzt ab mit der dimensionslosen Scherrate

$$\Gamma := \frac{G}{20w} = \frac{\nabla y^v x}{20w} , \quad (6.25)$$

anstelle der bisher benutzten (dimensionsbehafteten) Scherrate G weiterzuarbeiten. Ausgehend vom gekoppelten Gleichungssystem (6.17) erhält man nach Division aller Gleichungen durch $20w$ und Verwendung der Beziehungen (6.24, 6.25) und $b_{01} = 1/\sqrt{4\pi}$:

$$\frac{\partial}{\partial t} b_{25} + \frac{3}{10} b_{25} + b\Gamma \left[-\sqrt{\frac{3}{20\pi}} - \frac{4\sqrt{35}}{105} b_{41} + \frac{8}{21} b_{42} \right] = 0, \quad (6.26a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} b_{42} - 2\sqrt{\frac{7}{3}} \frac{\omega}{20w} b_{49} + b_{42} \\ + b\Gamma \left[-\frac{20}{21} b_{25} + \frac{\sqrt{3}}{7} b_{46} \right] + \frac{8}{30} \sqrt{\frac{5}{14\pi}} b_{42} = 0, \end{aligned} \quad (6.26b)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} b_{46} + b_{46} + b\Gamma \left[\frac{1}{11} \sqrt{\frac{15}{7}} b_{41} + \frac{\sqrt{3}}{7} b_{42} \right] + \frac{8}{30} \sqrt{\frac{5}{14\pi}} b_{46} = 0, \quad (6.26c)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} b_{49} + 2\frac{\omega}{20w} \left[-\sqrt{\frac{5}{3}} b_{41} + \sqrt{\frac{7}{3}} b_{42} \right] + b_{49} + \frac{8}{30} \sqrt{\frac{5}{14\pi}} b_{49} = 0, \quad (6.26d)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} b_{41} + 2\sqrt{\frac{5}{3}} \frac{\omega}{20w} b_{49} + b_{41} + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{5}{7}} b\Gamma \left[b_{25} + \frac{3\sqrt{3}}{22} b_{46} \right] \\ + \frac{8}{20} \left\{ \frac{2}{3} \sqrt{\frac{5}{14\pi}} b_{41} - \frac{17\sqrt{10}}{3 \cdot 77} b_{25} b_{46} + \frac{6\sqrt{30}}{11 \cdot 13} b_{41}^2 \right. \\ \left. + \frac{6\sqrt{30}}{13 \cdot 77} b_{42}^2 - \frac{3\sqrt{30}}{77} b_{46}^2 + \frac{3\sqrt{30}}{11 \cdot 13} b_{49}^2 \right. \\ \left. + \left[\frac{40}{3 \cdot 11^2 \cdot 13 \cdot 21} + \frac{560}{3 \cdot 11 \cdot 13^2 \cdot 17} \right] b_{41}^3 \right\} = 0. \end{aligned} \quad (6.26e)$$

Das Gleichungssystem (6.26), das völlig äquivalent zu (6.17) ist und sich davon nur durch Verwendung von Γ und b unterscheidet, soll im weiteren im stationären Fall, d.h. unter Vernachlässigung der partiellen Zeitableitungen untersucht werden.

Man sieht auf einen Blick, daß der zweite Term in (6.26a) dafür sorgt, daß sowohl die isotrope als auch die kristalline Phase, die sich im Gleichgewicht ergaben, nun nicht mehr als Lösungen in Frage kommen.

Obiges Gleichungssystem, das durch diesen Term - im Gegensatz zum Gleichgewichtsfall - inhomogen geworden ist, hat die erfreuliche Eigenschaft, daß es ohne allzu großen Aufwand in eine Gleichung dritten Grades für b_{41} umgeschrieben werden kann. Durch Ausnutzen von (6.26a) bis (6.26e) kann man die b_{41} - Gleichung auf die Form:

$$A(\Gamma) b_{41} - B(\Gamma) b_{41}^2 + C b_{41}^3 + D(\Gamma) = 0 \quad (6.27)$$

bringen. Die etwas unhandlichen Ausdrücke für die Koeffizienten A, B, C, D sind in Anhang A.5 angegeben; die restlichen $b_{1\gamma}$ können als Funktion des Ordnungsparameters b_{41} ausgedrückt werden und sind ebenfalls in A.5 zu finden. Man hat also für den Ordnungsparameter genau wie im Gleichgewicht ein Polynom dritten Grades. Im Unterschied dazu kommt jetzt zusätzlich ein von b_{41} unabhängiges Glied hinzu, außerdem sind die Polynomkoeffizienten nun Funktionen der Scherrate Γ . In dieser Form dient (6.27) als Grundlage zur Diskussion der Strömungseinflüsse, die im nächsten Abschnitt stattfindet.

6.3) Diskussion der Scherratenabhängigkeit

Im Verlauf dieses Paragraphen sollen die verschiedenen Aspekte der Einflußnahme des durch die Scherrate charakterisierten, von außen aufgeprägten Strömungsfeldes auf den Phasenübergang besprochen werden. Dazu wird der in Kap. 5 behandelte strömungslose Gleichgewichtsfall als Vergleichsmaßstab herangezogen. Die folgenden Überlegungen basieren stets auf dem Gleichungssystem (6.26) bzw. auf dem Polynom (6.27) zusammen mit den in A.5 angegebenen Umrechnungsformeln $b_{25} = b_{25}(b_{41})$, $b_{42} = b_{42}(b_{41})$, $b_{46} = b_{46}(b_{41})$ und $b_{49} = b_{49}(b_{41})$.

6.3.1) Verzerrung der kristallinen Struktur

Bei der Temperatur $T_{\bar{u}}$ (impliziert natürlich $\beta_{\bar{u}}$) findet im Gleichgewicht der Übergang von der isotropen zur kristallinen Phase statt, wo ausschließlich totalsymmetrische b_{1Y} auftreten. Bei Festhalten an dieser Temperatur soll nun zuerst untersucht werden, wie durch die Präsenz der Strömung die kristalline Ordnung gestört, d.h. ihre Symmetrie verringert wird, was sich durch eine Abnahme von b_{41} gegenüber $b_{41}^{\bar{u}}$ und das Auftreten anderer, vorher nicht vorhandener b_{1Y} manifestiert. Dabei steckt man natürlich die Annahme hinein, daß die Störung nicht allzu stark ist und der Phasenübergang deshalb nach wie vor bei $T = T_{\bar{u}}$ stattfindet.

Dazu wird (6.27) mit dem Programm CO2AEF ("NAG"-Programm-bibliothek) gelöst, das einen Algorithmus von GRAND und HITCHINS benutzt und alle Nullstellen eines Polynoms mit reellen Koeffizienten aufsucht. Es handelt sich dabei im wesentlichen um eine Kombination des NEWTON-Verfahrens

und das des "steilsten Abstiegs", um die Summe der Quadrate von Real- und Imaginärteil der linken Seite von (6.27) zu minimieren. Damit lassen sich die betrachteten $b_{1\gamma}$ als Funktionen der Scherrate ermitteln.

Nach dem Fundamentalsatz der Algebra besitzt das Polynom genau drei (möglicherweise komplexe) Nullstellen, die im Gleichgewicht den bis zu drei Extremwerten des Potentials entsprechen. Aus diesem Grund erhält man für jedes $b_{1\gamma}(\Gamma)$ drei Äste, wie in Bild 14 für die Parameterwahl $b = 1.0$ illustriert. Die kristalline Phase ist dabei durch die ausgezogene, die instabile durch die strich-punktierte und die isotrope durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Dabei ist die Bezeichnung "isotrop" genaugenommen nicht mehr zutreffend, sie wird aber weiterhin benutzt, da kein Zweifel bestehen dürfte, was jeweils gemeint ist. Unser Augenmerk gilt nun vor allem der kristallinen Phase, weshalb sich die folgende Diskussion (wenn nicht ausdrücklich anders angegeben) stets auf die durchgezogenen Kurven bezieht.

Im einzelnen zeigen die $b_{1\gamma}$ bei wachsender Scherrate folgendes Verhalten: abgesehen von einem schwachen anfänglichen Anstieg, der - was die Symmetrie anbelangt - durch die Zunahme von b_{42} und die Abnahme von b_{49} überkompensiert wird, fällt b_{41} merklich ab. Die übrigen $b_{1\gamma}$, die ja im Gleichgewicht nicht vorhanden sind, erhalten von Null verschiedene Werte und wachsen betragsmäßig an. Die einzige Ausnahme davon bildet b_{49} , das zwar anfangs auch im Betrag zunimmt, dann aber ein Minimum durchläuft und seine Steigung umkehrt. Bemerkenswert ist auch, daß b_{25} und b_{46} , die beiden durch den symmetrisch irreduziblen Anteil des Geschwindigkeitsgradienten ins Spiel gebrachten Koeffizienten, näherungsweise spiegelbildlich zur Γ -Achse liegen,

sich also praktisch nur durchs Vorzeichen unterscheiden. Beide wachsen betragsmäßig über den ganzen zur Verfügung stehenden Γ -Bereich stark an.

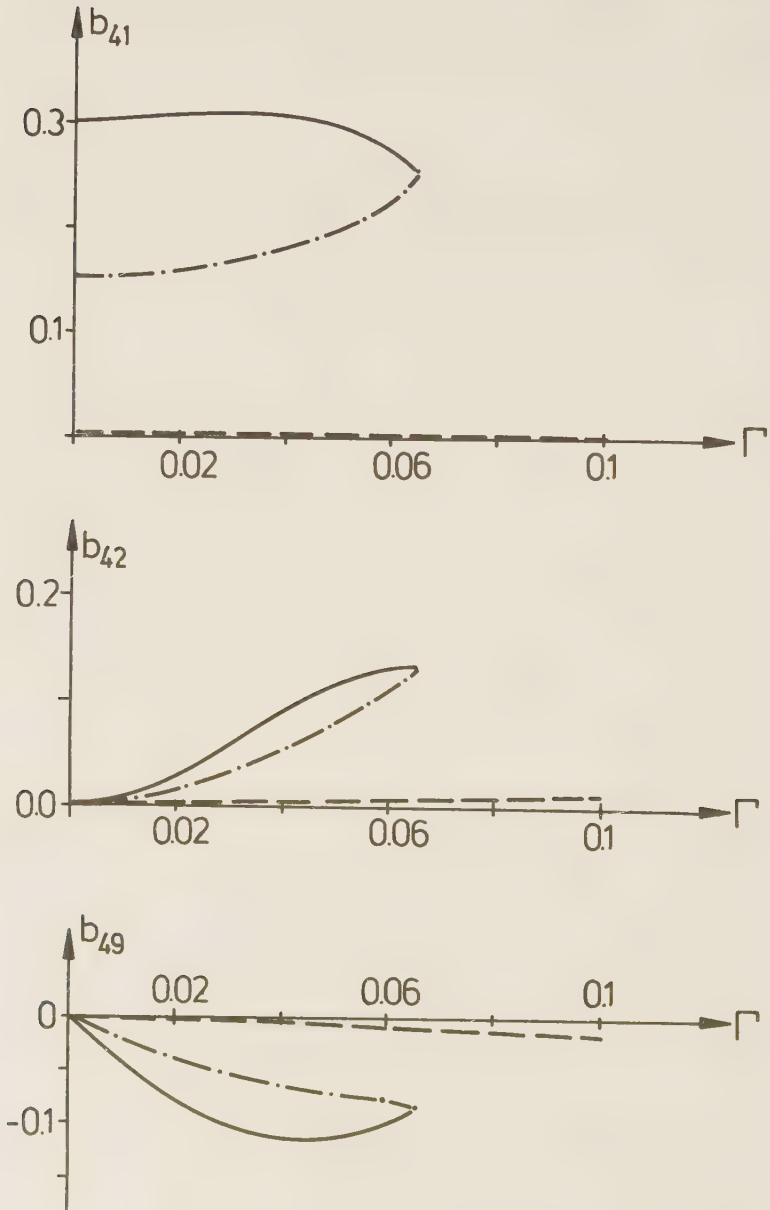
Im Gegensatz zum isotropen Ast, der auch noch bei beliebig hohen Γ -Werten weiterbesteht (also nicht bei einem bestimmten Γ -Wert endet, wie man aufgrund der Zeichnung vermuten könnte), nähern sich bei allen betrachteten $b_{1\gamma}$ der instabile und der kristalline Ast immer mehr aneinander an, um schließlich an einem bestimmten Punkt "zusammenzuwachsen"; anschließend laufen beide ins Komplexe. Da nur reelle $b_{1\gamma}$ zulässig sind (als Mittelwerte reeller Funktionen), kann dadurch keine reale Situation mehr beschrieben werden. Das bedeutet, daß bei der Temperatur $T_{\text{ü}}$ ab diesem kritischen Wert der Scherrate nur noch die isotrope Phase angenommen werden kann. Man kann sich vorstellen, daß die zunehmende Verzerrung der Gitterstruktur den Punkt erreicht hat, bei dem die kristalline Ordnung zerstört wird und das System gezwungen ist, die isotrope (eigentlich etwas verzerrte) Phase anzunehmen. Die Störung ist dann so stark geworden, daß sie zu einer Verschiebung der Phasenübergangstemperatur geführt hat. Dieser Aspekt wird in 6.3.3 genauer untersucht. Schließlich fällt noch auf, daß für b_{25} der isotrope Ast fast auf gleicher Höhe wie die beiden anderen Äste liegt, wohingegen er bei allen anderen $b_{1\gamma}$ erheblich kleinere Werte aufweist. Verantwortlich dafür ist die Vernachlässigung aller übrigen Beiträge zweiter Stufe, wodurch "unterschlagen" wird, daß b_{25} eigentlich mit anderen Koeffizienten zweiter Stufe "teilen" muß.

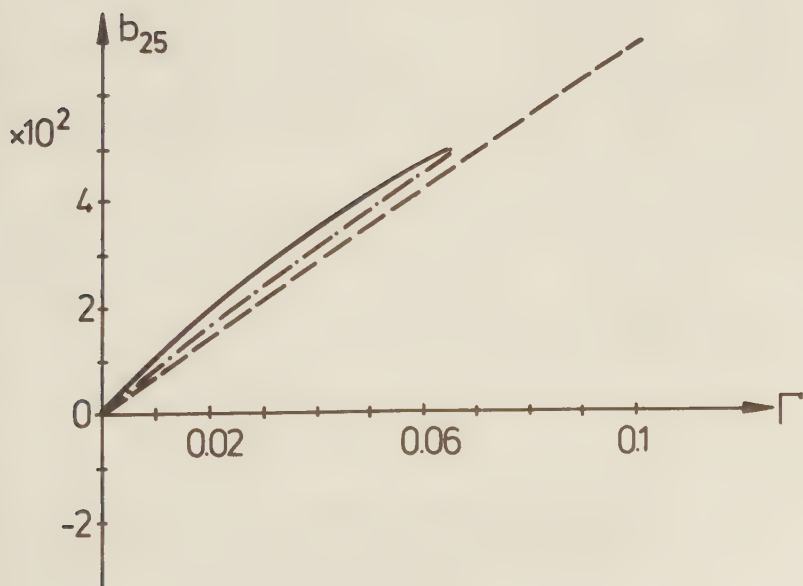
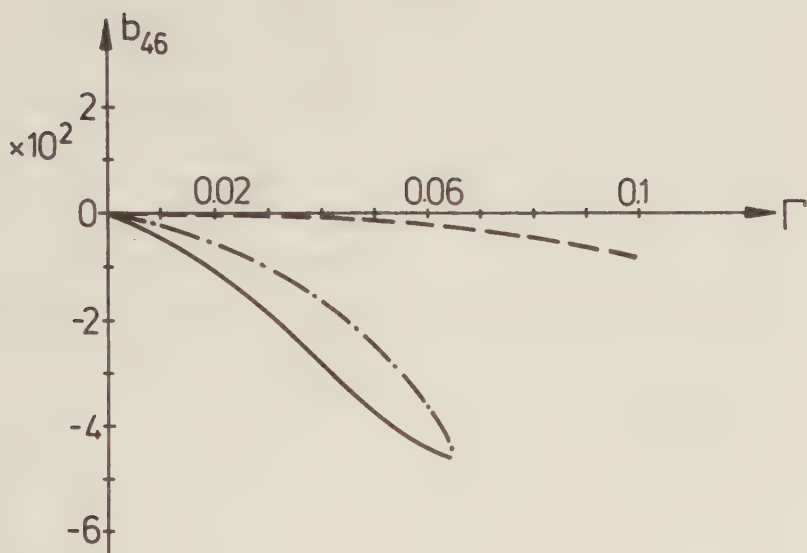
Der Wert der dimensionslosen Scherrate Γ , bei dem dies auftritt, liegt (wie aus Abb. 14 zu entnehmen ist) in etwa bei $\Gamma = 0.05$. Dabei ist zu beachten, daß die eigentliche Scherrate $G = \nabla_y v_x$ nach (6.25) gemäß

$$G = \Gamma \cdot (20w) \quad (6.28)$$

das Produkt der dimensionslosen Scherrate Γ und der inversen Relaxationszeit $20w$ ist. Der kritische Wert von G , der $\Gamma = 0.05$ entspricht, ist dementsprechend $G \approx w$.

Bild 14: Entwicklungskoeffizienten b_{ly} als Funktion der dimensionslosen Scherrate für den COUETTE-Fall





Um nun ein Gefühl dafür zu entwickeln, wieso sich die einzelnen $b_{1\gamma}(\Gamma)$ in der eben beschriebenen Weise verhalten, ist es sehr günstig, alle relevanten KHF in der xy-Ebene als "Ort der Handlung" (die Strömungsgeschwindigkeit zeigt in x-Richtung und ändert sich in y-Richtung, die z-Richtung spielt bei diesem Strömungstyp erst bei sehr großen Scherraten eine Rolle /45/) graphisch darzustellen. Wie schon in Bild 5 ist dabei jeweils zur eigentlichen Funktion $P_{1\gamma}$ der isotrope Anteil $b_{01}P_{01}$ der OVF hinzuaddiert. Ruft man sich dazu noch die Zerlegung des Strömungsfeldes in einen drehenden und einen "verknautschenden" Anteil (siehe (6.10) und Bild 12) ins Gedächtnis, so gelangt man zu einer überaus anschaulichen Interpretation der Strömungswirkung. Neben der dominierenden Beschreibungsgröße P_{41} folgen in Bild 15 mit P_{42} und P_{49} zunächst diejenigen $P_{1\gamma}$, die gemäß (6.14) aufgrund der Rotationswirkung der Strömung zusätzlich zu P_{41} selbst ins Spiel kommen. Schließlich sind noch P_{25} und P_{46} aufgeführt, die durch Drehung um 90° auseinander hervorgehen. Diese beiden koppeln über den $\overline{\nabla v}$ -Term an P_{41} an, beruhen also auf der Deformationswirkung des Geschwindigkeitsgradienten.

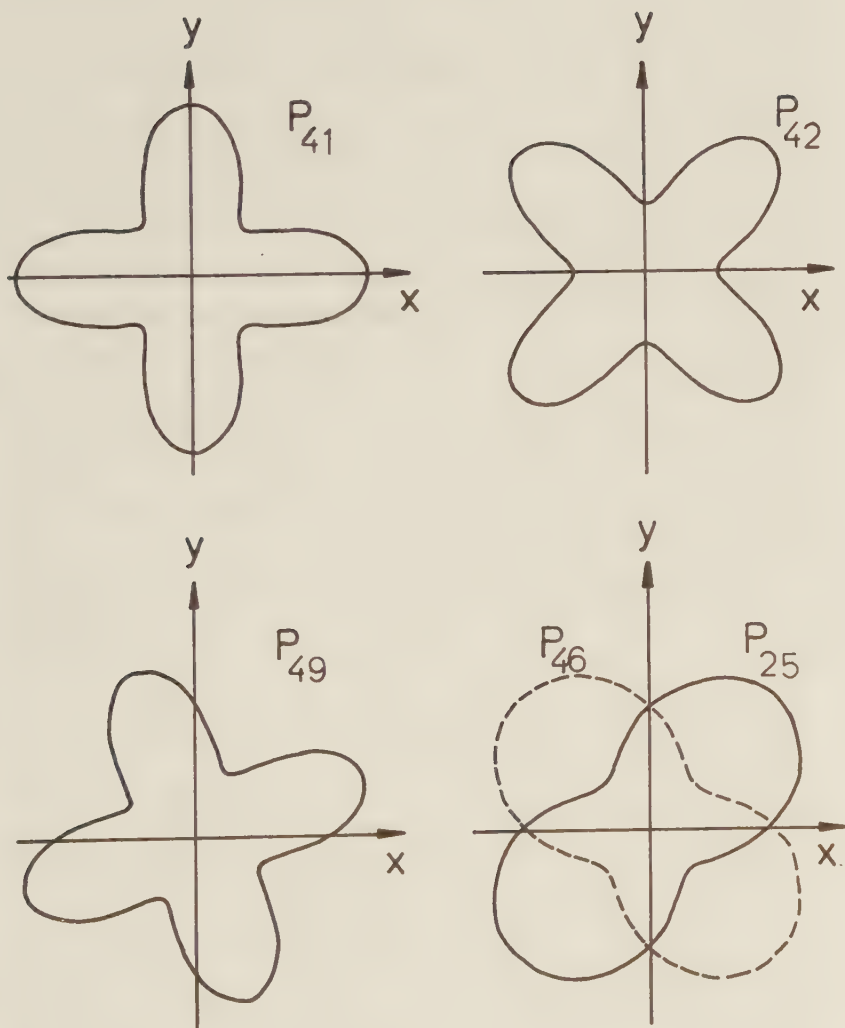


Bild 15: Relevante Kubisch Harmonische Funktionen
 P_{25} , P_{41} , P_{42} , P_{46} , P_{49} in der xy -Ebene

Die Kurven in Bild 14 lassen sich nun in Übereinstimmung mit der Anschauung bringen: wenn die Scherrate von Null verschiedene, positive Werte annimmt, entsteht die in Bild 12 skizzierte Rotationswirkung im Uhrzeigersinn, d.h. $\underline{\omega}$ zeigt in Richtung der negativen z-Achse. Es liegt auf der Hand, daß dadurch das ursprüngliche "vierblättrige Kleeblatt" P_{41} verdreht wird, d.h. P_{49} trägt mit negativem Vorzeichen, P_{42} mit positivem Vorzeichen bei. Nimmt Γ weiter zu, so werden diese beiden Beiträge immer stärker, bis schließlich ein bestimmter Wert erreicht ist, ab dem der Einfluß von P_{49} wieder schwindet; der von P_{42} wächst unverändert an. Das liegt in der unterschiedlichen Lage der beiden begründet: der Punkt, an dem P_{49} maximal beiträgt, ist dann schon "überdreht", die entsprechende Position bezüglich P_{42} noch nicht erreicht. Dieser Sachverhalt wird nicht nur aus der Zeichnung klar, sondern kann auch aus (6.13) abgelesen werden: wegen des Faktors $\sin 4\gamma$ liefert P_{49} bei $\gamma = -\pi/8$ (Drehung im Uhrzeigersinn: negativer Drehwinkel!) den stärksten Beitrag, dreht man weiter, wird er wieder geringer. Dagegen muß P_{42} mit positivem Vorzeichen auftreten, da $\cos 4\gamma$ für $-\pi/4 < \gamma < 0$ fällt. Der Ordnungsparameter nimmt, wie erwartet, im wesentlichen ab. Auch die Deformationswirkung (Tendenz in Richtung der Winkelhalbierenden $x = y$) spiegelt sich in den Kurven deutlich wieder. Die KHF P_{25} , die sich längs der Winkelhalbierenden erstreckt, trägt mit positivem, P_{46} - seinerseits längs der Achse senkrecht dazu gelegen - mit negativem Vorzeichen bei. Insgesamt sorgen die beiden durch den $\sqrt{v}$ -Term mit b_{41} in Verbindung gebrachten KHF für eine deutliche Erhöhung der Wahrscheinlichkeit von Bindungsrichtungen in $x = y$ - Richtung, gerade so, wie es der Vorstellung entspricht.

i) Abhängigkeit vom Parameter b

Im Verlauf der bisherigen Diskussion wurde für den Parameter b , der wegen (6.24) den Stärkeparameter α in der FPG (2.1) bestimmt und damit festlegt, wie stark der Deformationseinfluß der Strömung zum Tragen kommt, der Wert $b = 1.0$ gewählt. Nun soll untersucht werden, wie sich unterschiedliche Werte von b auf den Verlauf der Kurven in den Abbildungen 14 auswirken. In Abschnitt 6.2.3 wurde ausführlich dargelegt, daß bei der von uns betrachteten physikalischen Situation b im Intervall $0 < b < 1$ liegen muß. In den Bildern 16 ist der kristalline Ast jeweils für drei Parameterwerte, nämlich $b = 0.0, 1.0, 1.75$ aufgetragen. Der letzte ist sicher unrealistisch groß, aber trotzdem nützlich, weil gerade bis dahin die Tendenz des Einflusses von b erhalten bleibt; so kommt man etwa bei $b = 1.8$ auf völlig andere, unphysikalische Resultate. Ansonsten wird weiterhin die COUETTE-Strömung mit $\omega = -\Gamma/2$ bei $T = T_u$ zugrunde gelegt.

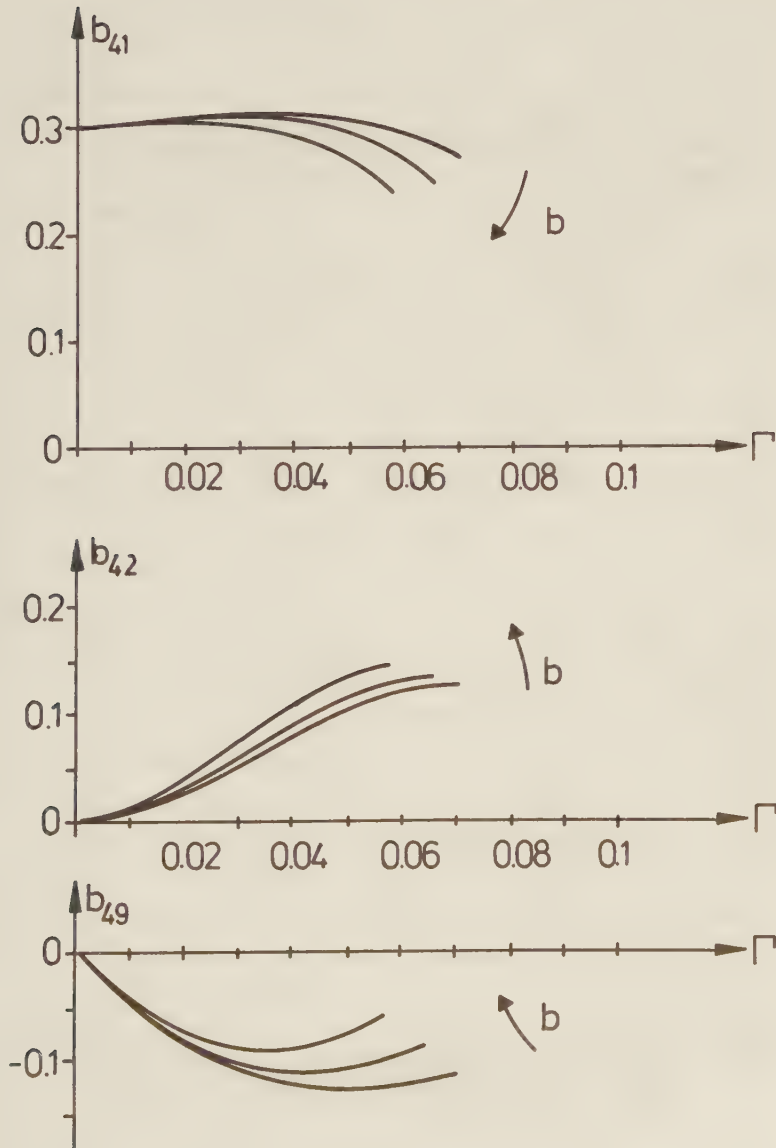
In erster Linie fällt auf, daß die Gestalt der Graphen nur eine quantitative Änderung erfährt, alle wesentlichen Merkmale bleiben unabhängig von der Parameterwahl erhalten. Das gilt auch für die zugunsten der besseren Übersichtlichkeit nicht eingezeichneten Äste. Insbesondere findet das "Verschmelzen" des instabilen und des kristallinen Astes nach wie vor statt, solange nur $b < 1.8$ gilt. Bei unvernünftig großen b würden dann isotroper und instabiler Ast zusammenlaufen, der kristalline wäre bei hohen Scherraten der einzig mögliche.

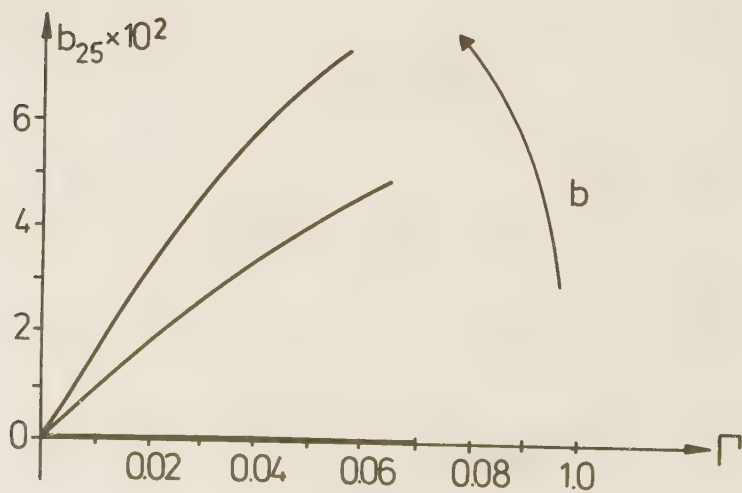
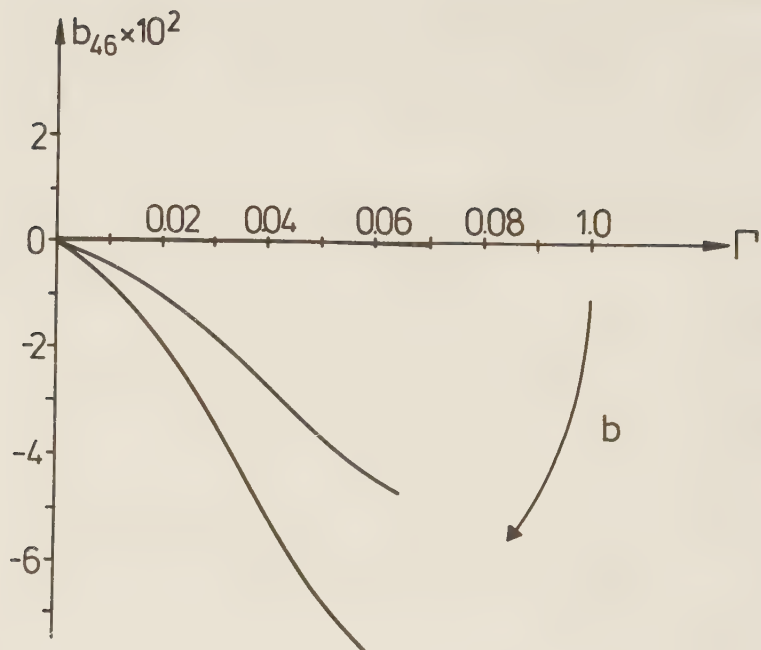
Betrachtet man zuerst b_{41} , b_{42} und b_{49} , so fallen b_{41} und b_{49} um so schneller und nimmt b_{42} um so mehr zu, je größer b gewählt wird. Je stärker also die Deformation aufgrund des Strömungsfeldes ist, desto mehr wird die Symmetrie erniedrigt bzw. um so mehr wird zunächst die Rotationswirkung der Strömung hin zur $x = y$ - Richtung unterstützt. Dadurch wird die Lage, in der P_{49} maximal beiträgt, bei immer kleineren Scherraten erreicht.

Selbstverständlich reagieren b_{25} und b_{46} sehr viel deutlicher auf verändertes b als die übrigen $b_{1\gamma}$, da b ja gerade als Proportionalitätsfaktor des $\overline{Vv}$ -Terms auftritt, über den die beiden ankoppeln. Großes b verstärkt, wie nicht anders zu erwarten, die Ausrichtung längs der Winkelhalbierenden; für $b = 0.0$ verschwinden diese beiden $b_{1\gamma}$ natürlich ganz.

Der Wert von Γ , bei dem instabiler und kristalliner Ast zusammentreffen und oberhalb dessen es keine kristalline Phase mehr gibt, liegt um so höher, je kleiner b ist. Mit anderen Worten: stärkere Deformation zerstört die geordnete Phase eher. Besonders bemerkenswert ist dabei, daß dies auch noch bei $b = 0.0$ geschieht. Die Strömung zerstört die kristalline Phase demnach auch dann, wenn sie nur über den $\underline{\omega}$ -Term angreifen kann, es sich also um eine reine Rotationsströmung handelt.

Bild 16: Deformationseinfluß der Strömung: $b_{ly}(\Gamma)$ für verschiedene Werte des "Deformationsparameters" b





ii) $\underline{\omega}$ - Abhängigkeit

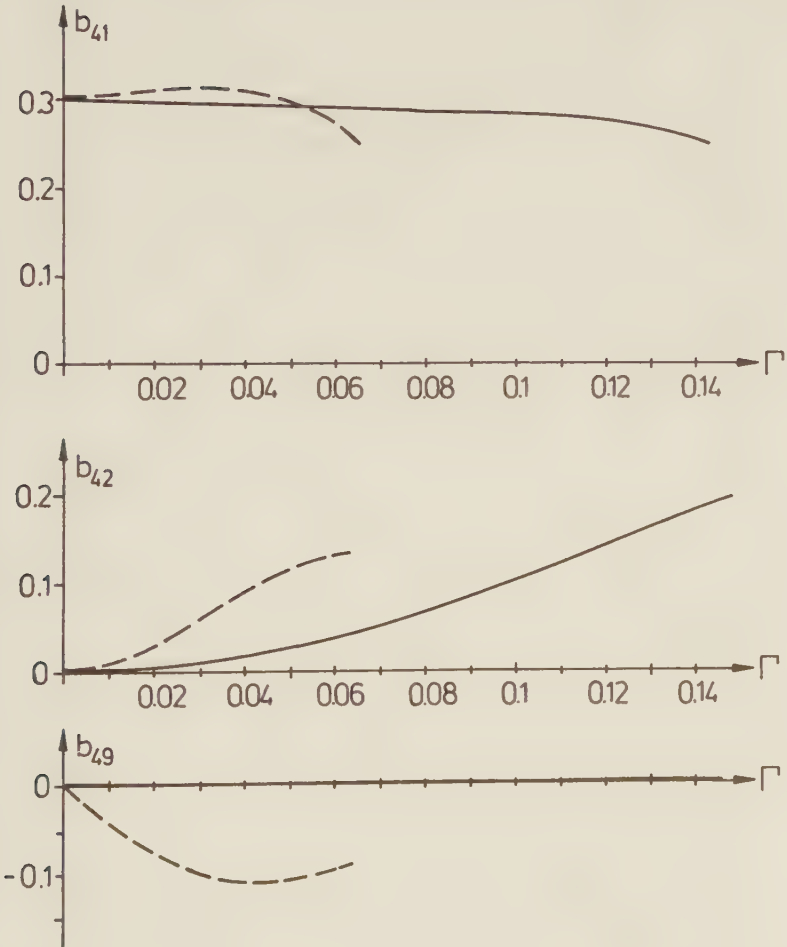
Im Fall der COUETTE-Strömung können $\underline{\omega}$ und $\sqrt{\underline{v} \underline{v}}$ nicht getrennt Null werden, da dabei nach (6.6) $\omega \sim \Gamma$ gilt. Es ist dennoch von einigem Interesse zu verfolgen, was geschieht, wenn ω alleine verschwindet. Diese Situation, d.h. $\omega = 0$ aber $\Gamma \neq 0$ eines wirbelfreien Geschwindigkeitsfeldes ist beispielsweise bei der "Vierrollenströmung" /49/ realisiert.

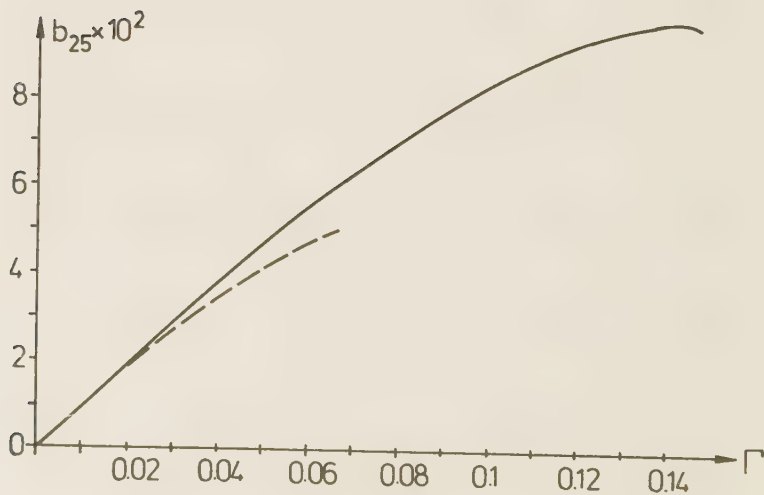
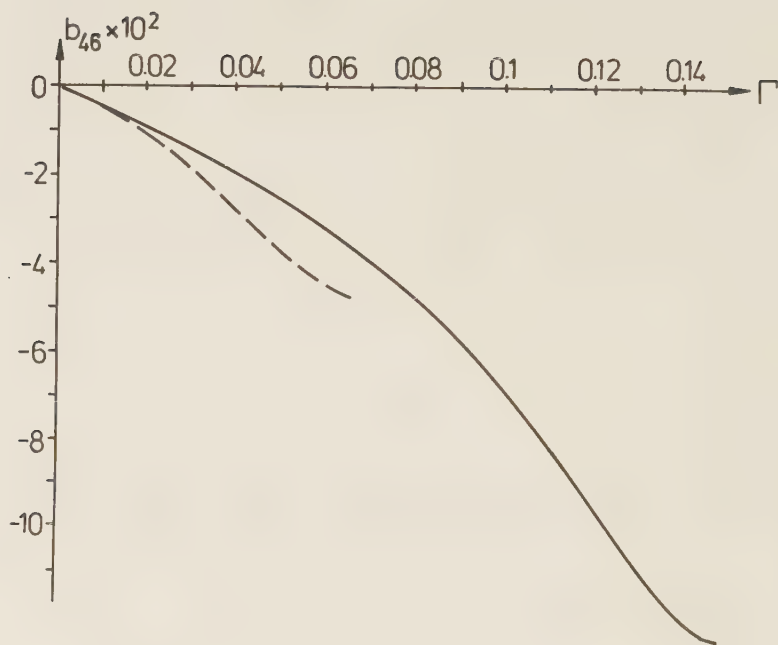
Die Bilder 17 zeigen jeweils den kristallinen Ast, einmal für $\omega = 0$ (durchgezogene Linie), zum anderen zu Vergleichszwecken bei COUETTE-Geometrie (gestrichelt). Der Parameter b wurde dabei stets gleich 1.0 gewählt.

Wie man sieht, verschwindet der Koeffizient b_{49} , da er wegen des Fehlens des $\underline{\omega}$ -Terms in der FPG überhaupt nicht mehr an b_{41} ankoppelt. Der schwache anfängliche Anstieg von b_{41} ist jetzt verschwunden, rührt demzufolge vom Rotationsterm her. Außer für b_{49} bleibt der Kurvenverlauf der $b_{1\gamma}$ im großen und ganzen gegenüber dem COUETTE-Fall erhalten, wobei sich b_{25} und b_{46} , gemäß ihrer Zugehörigkeit zum "Konkurrenzterm", relativ unbeeindruckt von der ω -Änderung zeigen. Insgesamt gesehen verlaufen bei $\omega = 0$ alle Änderungen gegenüber dem Gleichgewichtsfall erheblich moderater. Man kann also sagen, die dominierende Wirkung stammt vom $\underline{\omega}$ -Term, der $\sqrt{\underline{v} \underline{v}}$ -Term modifiziert demgegenüber nur etwas. Offensichtlich ist ja die Variation von b lange nicht so effektiv, wie das "Abschalten" von ω . Deswegen überrascht es auch nicht, daß der Punkt, an dem der kristalline Ast zerbricht, jetzt sehr weit hinausgeschoben wird. Die Zerstörung der geordneten Phase geht hauptsächlich auf das Konto des $\underline{\omega}$ -Terms.

Zusammenfassend läßt sich feststellen: die beiden Teilwirkungen des Strömungsfeldes sind jeder für sich in der Lage, die geordnete Phase zu zerstören, außerdem dominiert der Rotationsanteil gegenüber dem Deformationsanteil. Schließlich ist der Kurvenverlauf der einzelnen $b_{1\gamma}$ als Funktion der Scherrate tendenziell der gleiche, wenn nur mindestens einer der beiden Anteile der Scherströmung wirksam ist.

Bild 17: Rotationseinfluß der Strömung: $b_{1\gamma}(\Gamma)$ für die
Werte $\omega = 0$ und $\omega \neq 0$ jeweils mit $b = 1.0$





6.3.2) Orientierungsverteilungsfunktion in der xy-Ebene

Im vorhergehenden Abschnitt wurde untersucht, wie sich die einzelnen b_{ly} als Funktionen der Scherrate verhalten. Nach Zerlegung des Geschwindigkeitsgradiententensors in zwei Anteile konnte jedes $b_{ly}(\Gamma)$ getrennt für sich zufriedenstellend interpretiert werden. Dabei handelt es sich aber immer nur um Teilaspekte. Man erkennt zwar, daß insgesamt die volle kubische Symmetrie erst immer mehr gestört wird und schließlich ganz verloren geht, die anschauliche Vorstellung der Gesamtwirkung läßt aber doch zu wünschen übrig. Erheblich klarer treten die Effekte dagegen in Erscheinung, wenn man die gesamte Verteilungsfunktion anschaut, die die "Einzelschicksale" aller beteiligten b_{ly} in sich vereinigt. Dazu wird $f(\underline{u})$ in der xy-Ebene, in der sich bei der gewählten Strömungsgeometrie alle wesentlichen Dinge abspielen, für verschiedene Werte der Scherrate Γ aufgetragen. Die folgenden Abbildungen wurden mit einem HP-Plotter auf der Basis des EGS erzeugt. Um die Teilwirkungen der Strömung besser verfolgen zu können, wird erst $\underline{\omega}$, dann $\underline{\nabla v}$ Null gesetzt, mit anderen Worten einmal der Rotations- und einmal der Deformationsanteil der Strömung ignoriert. Die Betrachtung dieser beiden Extremfälle ist keineswegs pathologisch und nur von rein theoretischem Interesse, sondern hat durchaus auch praktische Relevanz. So wären etwa "Vierrollenströmung" oder "Elongationsströmung" /49/ Beispiele für rotationsfreie Strömungsfelder, und es sind auch Versuchsanordnungen denkbar, durch die deformationsfreie Strömungstypen realisiert werden können.

Wie besprochen lautet die in den folgenden Zeichnungen dargestellte OVF für die geordnete Phase im Gleichgewicht in der Nähe des Übergangspunktes bei Vernachlässigung von Beiträgen der Tensorstufen sechs und darüber

$$f(\underline{u}) = b_{01} P_{01} + b_{41}^{eq} P_{41} , \quad (6.29)$$

bei Anwesenheit einer Strömung dagegen

$$\begin{aligned} f(\underline{u}, \Gamma) = & b_{01} P_{01} + b_{25} P_{25} + b_{41} P_{41} \\ & + b_{42} P_{42} + b_{46} P_{46} + b_{49} P_{49} . \end{aligned} \quad (6.30)$$

Abbildung 18a zeigt die OVF unter dem Einfluß einer reinen Rotationsströmung, d.h. der Parameter b wurde Null gesetzt. Man erkennt deutlich, wie sich das "Kleeblatt", ausgehend von der Gleichgewichtslage (durchgezogene Linie) bei wachsendem ω ($\omega = -0.01$, kurze Striche, $\omega = -0.02$, lange Striche) mit der Strömung dreht. Das setzt sich solange fort, bis der kritische Wert $\omega = -0.035$ (strichpunktiert) erreicht ist und die Struktur zerfällt. Mit den zu beobachtenden geringen Längenänderungen der "Rosettenarme", sowie den leichten Verzerrungen nahe am "Zerfallspunkt", bei denen es sich um eine Folgeerscheinung der eingegangenen Näherungen handelt, bleiben die Ungenauigkeiten in einem erträglichen Rahmen.

Der rotationsfreie Fall ist in Abb. 18b dargestellt. Hier wird die ursprüngliche, hochsymmetrische Struktur nicht gedreht, sondern zunehmend ($\Gamma = 0.05$, kurze Striche, $\Gamma = 0.1$, lange Striche) von beiden Seiten her auf die Winkelhalbierende zu deformiert. Beim kritischen Wert $\Gamma = 0.148$ (strichpunktiert) hat die Figur ihre anfängliche

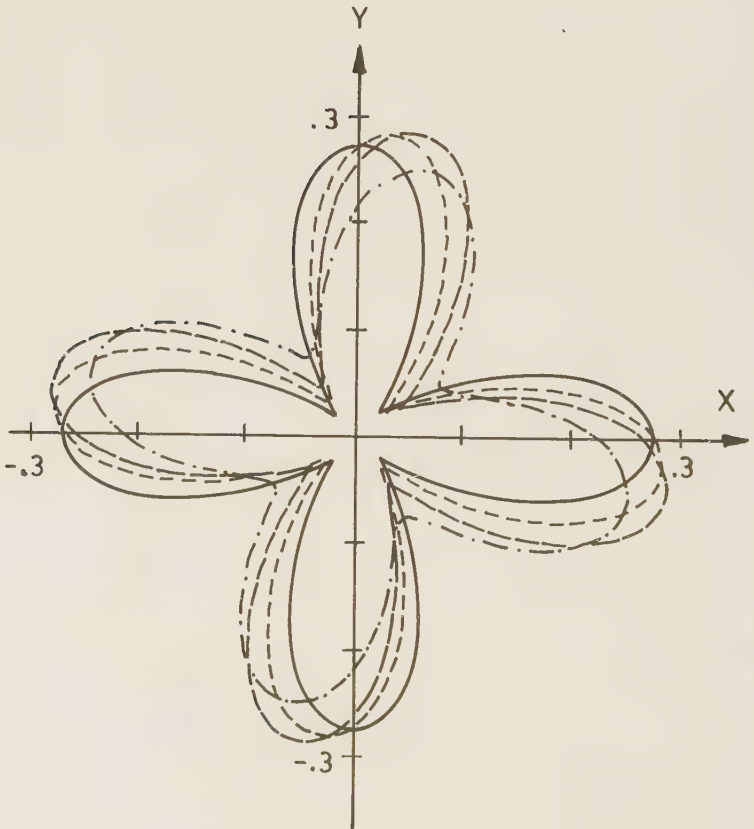
Gestalt soweit verändert, daß sie praktisch spiegelsymmetrisch zur $x = y$ - Achse liegt. Es ist frappierend, wie sich dabei die Erwartung in nahezu idealer Weise bestätigt.

Berücksichtigt man schließlich sowohl Rotations- als auch Deformationsanteil, so führt das auf das in Abb. 18c illustrierte Verhalten. Man erkennt die Überlagerung der beiden soeben betrachteten Teileffekte: beim Anwachsen der Scherrate von $\Gamma = 0.02$ (kurze Striche) über $\Gamma = 0.04$ (lange Striche) erfolgt sowohl eine Drehung als auch eine Deformation der Rosette. Die kritische Scherrate liegt diesmal bei $\Gamma = 0.063$. Daneben wird durch die Zeichnung nochmals bestätigt, daß die dominierende Wirkung von $\underline{\omega}$ und nicht von $\underline{\overline{v}}$ ausgeht.

Bild 18: Orientierungsverteilungsfunktion in der xy-Ebene

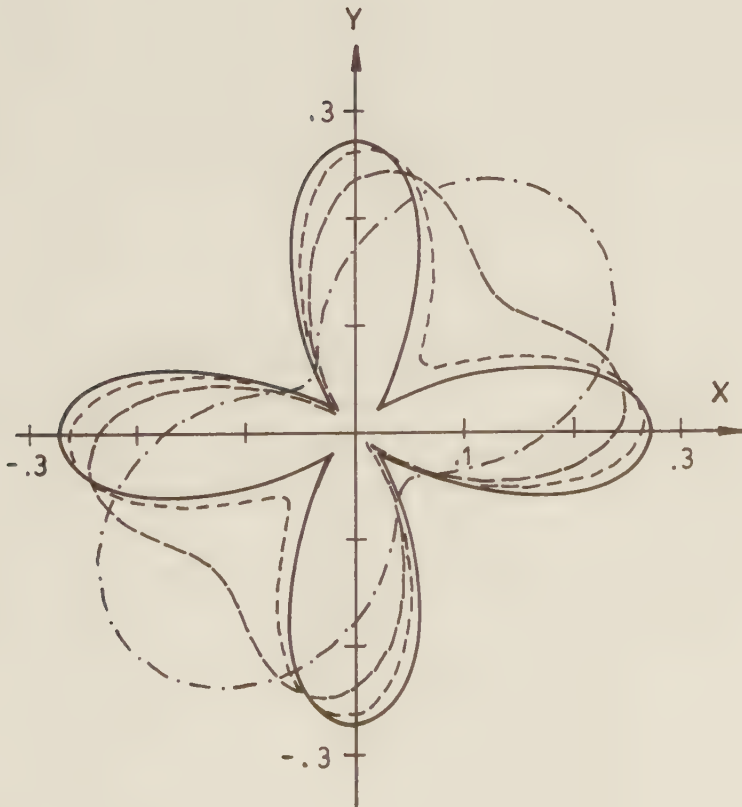
18 a) bei reiner Rotationswirkung der Strömung

$$b = 0.0, \quad \omega = -\Gamma/2$$



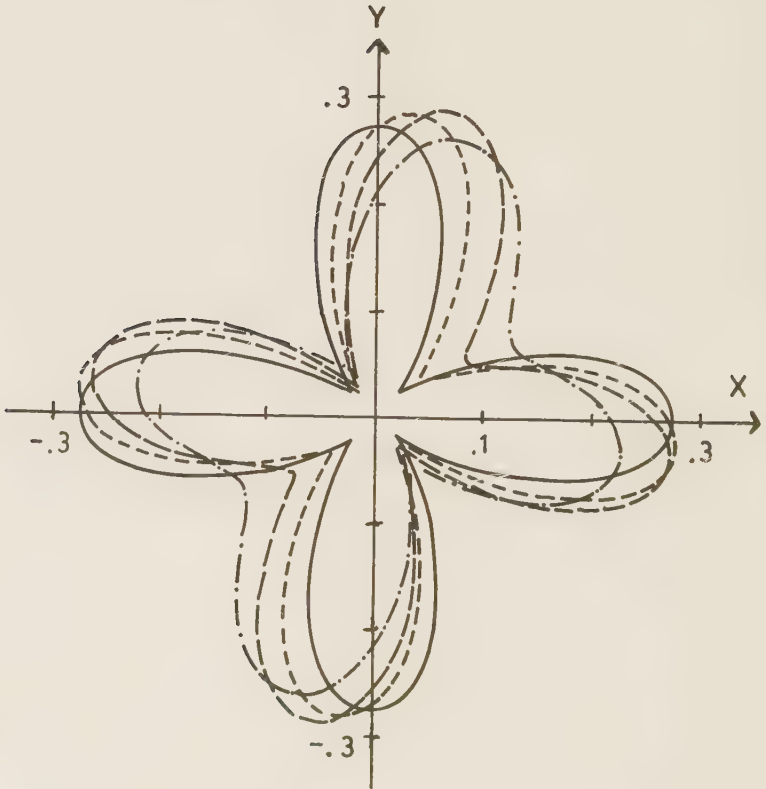
18 b) bei reiner Deformationswirkung der Strömung

$$b = 1.0, \quad \omega = 0.0$$



18 c) unter dem vollen Einfluß der Scherströmung

$$b = 1.0, \quad \omega = -\Gamma/2$$



6.3.3) Absenkung der Phasenübergangstemperatur

Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Frage, wie sich die Scherströmung auf die Phasenübergangstemperatur auswirkt. In 6.2.4 wurde gezeigt, wie man - ausgehend von der FPG im Nichtgleichgewicht (aber auch schon im Gleichgewicht) - zu einer Gleichung dritten Grades in b_{41} gelangt. Der Einfluß der Scherströmung manifestiert sich, wie erwähnt, in der Scherratenabhängigkeit der Polynomkoeffizienten A, B und D; außerdem verschwindet D im Gleichgewicht.

Man hat also das in (6.27) angegebene Polynom

$$A(\Gamma) b_{41} - B(\Gamma) b_{41}^2 + C b_{41}^3 + D(\Gamma) = 0 \quad (6.31)$$

zu untersuchen, wobei A, B, C, D und die übrigen $b_{1\gamma}$ als Funktion des Ordnungsparameters A.5 zu entnehmen sind.

Die Philosophie ist nun, für kleine Geschwindigkeitsgradienten an dem im Gleichgewicht praktizierten "Potentialkonzept" (s. 5.2) unverändert festzuhalten, also davon auszugehen, daß kleine Störungen die Natur des Problems nicht grundsätzlich verändern. In Analogie zum Gleichgewichtsfall (5.20) lautet dann die entsprechende scherratenabhängige Potentialfunktion

$$\Phi(\Gamma) = \frac{A}{2} b_{41}^2 - \frac{B}{3} b_{41}^3 + \frac{C}{4} b_{41}^4 + D b_{41} \quad , \quad (6.32)$$

deren Ableitung nach b_{41} zur linken Seite von (6.31) führt.

Neben der Temperatur, im Gleichgewicht einziger Parameter, kommt nun die Scherrate als zweiter Parameter hinzu, der über A, B, D Einfluß auf die Kurve $\Phi(b_{41})$ nimmt.

Wie schon in 5.2 ist wieder die Frage, bei welcher Parameterwahl isotropes und kristallines Minimum auf gleicher Höhe liegen. Dazu wird im Bereich $\Gamma = 0, \dots, 0.1$ jeweils ein Γ -Wert fest vorgegeben und die Temperatur, ausgehend von T_{ii} solange verändert, bis diese Situation eintritt. Die Extrema des "Potentials" zu gegebenem Parametersatz Γ, T stellt wiederum das Programm CO2AEF zur Verfügung; zur Festlegung der Stärke des $\overline{\nabla v}$ -Terms wurde stets $b = 1.0$ verwendet.

Damit ergibt sich das in Abb. 19 skizzierte qualitative Verhalten: wie besprochen liegen die beiden Minima im Gleichgewicht, also für $\Gamma = 0$, gemäß Bild 19a gerade bei der Temperatur T_{ii} auf gleicher Höhe. Behält man, wie in 19b, die Temperatur bei, erhöht aber die Scherrate, so wird das Minimum bei $b_{41} \neq 0$ angehoben und etwas zu größeren Werten des Ordnungsparameters hin verschoben. Erhöhung von T^*/T , d.h. Erniedrigung der Temperatur, bei fester, nichtverschwindender Scherrate senkt dieses Minimum wieder ab (Bild 19c). Natürlich verändert das "Drehen" an den Parametern T und Γ auch das isotrope Minimum. Es stellt sich aber heraus, daß es sich dabei nur geringfügig nach links verschiebt und fast unverändert auf gleicher Höhe bleibt. Das bedeutet aber (siehe 19b) nichts anderes, als daß die Anwesenheit der Scherströmung dafür verantwortlich ist, daß die kristalline Phase gegenüber der isotropen in eine thermodynamisch ungünstigere Lage gebracht wird.

- a) $\Gamma = 0, T = T_{ii}$ b) $\Gamma > 0, T = T_{ii}$ c) $\Gamma > 0, T < T_{ii}$

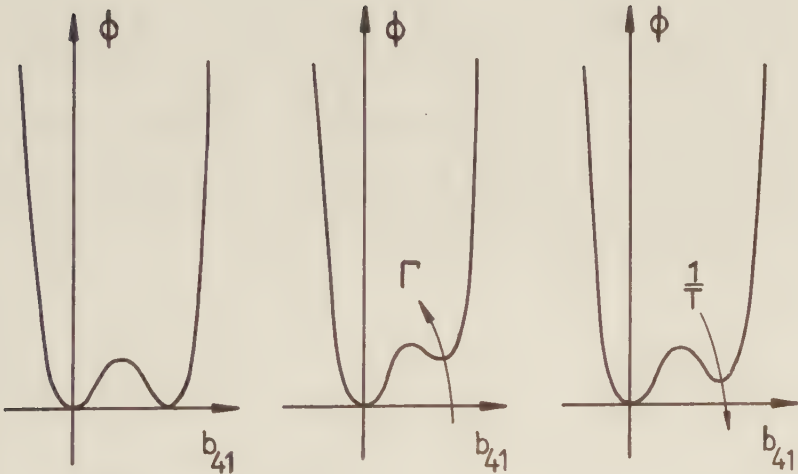


Bild 19: "Potentialfunktion" im Nichtgleichgewicht

Der in Bild 19 schematisch skizzierte Sachverhalt wird qualitativ in den Abbildungen 20 und 21 erfaßt, wo die Übergangswerte von Temperatur und Ordnungsparameter als Funktion der Scherrate jeweils bei Verwendung von τ_{eff} (durchgezogen) und τ_{ver} (gestrichelt) aufgetragen sind. Die geringe Diskrepanz der beiden Relaxationszeiten spiegelt sich darin wieder, daß im relevanten Γ -Bereich kein signifikanter Unterschied bezüglich der Übergangswerte zwischen den beiden Fällen festzustellen ist.

Abb. 20 zeigt, wie $T^*/T_{\text{ü}}$ mit der Scherrate wächst, d.h. $T_{\text{ü}}$ mit zunehmendem Γ abnimmt. Der Abfall von $T^*/T_{\text{ü}}$ bei Scherraten oberhalb etwa 0.085 beruht wohl darauf, daß das ganze Konzept bei einer so massiven Störung überstrapaziert sein dürfte. Das heißt im Klartext: solange man sich in einem Bereich befindet, in dem die Annahmen vernünftig sind, gilt: je stärker die Scherströmung, um so tiefere Temperaturen sind erforderlich, um das Gefrieren zu erzwingen. Die äußere Störung verursacht eine Erniedrigung der Phasenübergangstemperatur.

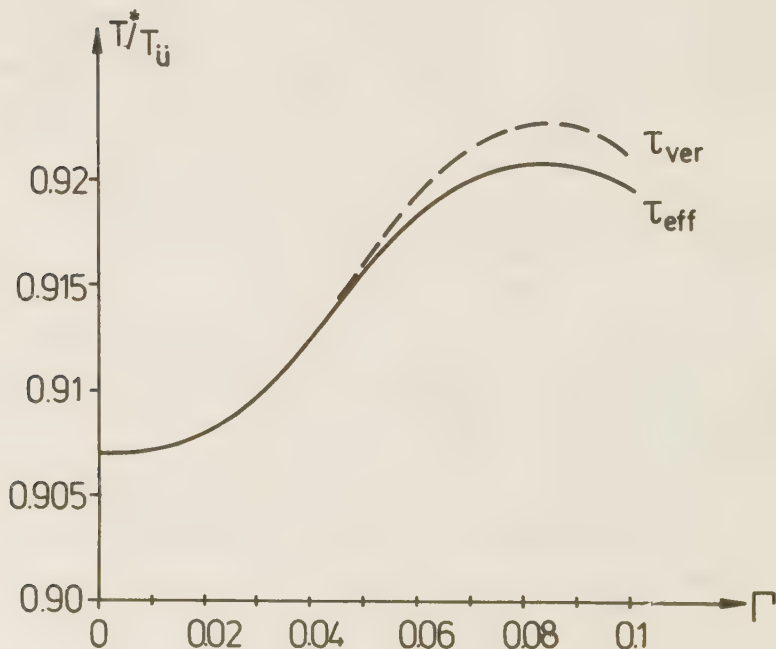


Bild 20: Phasenübergangstemperatur als Funktion
der dimensionslosen Scherrate Γ

Die Übergangswerte des Ordnungsparameters als Funktion von Γ sind in Bild 21 aufgetragen. Betrachtet man nur die Teilstücke der Kurven bei kleinen Scherraten, die alleine als realistisch anzusehen sind, so steigt $b_{41}^{\text{ü}}$ mit Γ an. Daraus ließe sich folgern, daß die Strömung gewissermaßen eine Art "Hürde" darstellt, die eine schwach ausgeprägte kristalline Struktur ($\hat{=}$ kleinem $b_{41}^{\text{ü}}$) nicht zuläßt. Erst wenn T so niedrig geworden ist, daß sich die Tendenz hin zur geordneten Phase über die Störwirkung hinwegsetzt, passiert der Übergang, dann allerdings gleich mit stärkerer Ausrichtung.

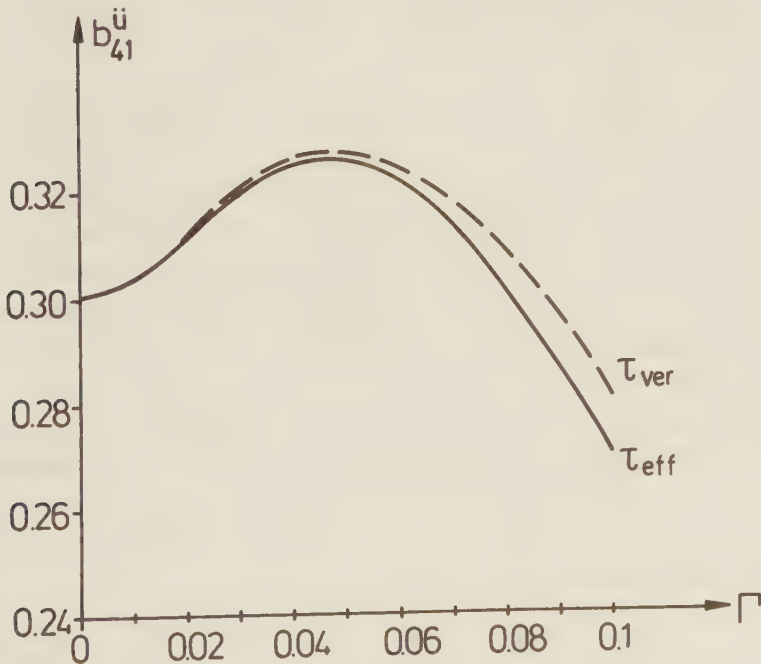


Bild 21: Übergangswert des Ordnungsparameters als Funktion der dimensionslosen Scherrate

6.4) Kompakte Darstellung der Gleichungen

für b_{41} , b_{42} und b_{49}

Abgesehen von denjenigen Termen, die durch die Deformationswirkung der Strömung ins Spiel kommen und die im weiteren ignoriert werden sollen, lassen sich die Gleichungen für die Koeffizienten b_{41} , b_{42} und b_{49} , deren Zusammenhang durch (6.14) bestimmt ist, in eine zu (6.26) bzw. (6.17) äquivalente, aber demgegenüber wesentlich kompaktere Form bringen. Das kommt daher, daß bei einer reinen Drehung um die z-Achse diese drei Größen unter sich bleiben.

Man kann daraus gemäß

$$\underline{a} := \begin{pmatrix} b_{41} \\ b_{42} \\ b_{49} \end{pmatrix} \quad (6.33)$$

einen "Vektor" bilden; der Ausdruck $\underline{\nabla}_a$ soll dann in Analogie zum üblichen Gradienten verstanden werden. Weiterhin sei die antisymmetrische Matrix $\underline{\Omega}$ (und durch solche werden Drehungen ja beschrieben) durch

$$\underline{\Omega} := \omega \begin{pmatrix} 0 & 0 & k \\ 0 & 0 & \ell \\ -k & -\ell & 0 \end{pmatrix} \quad (6.34)$$

definiert, wobei

$$k := 2\sqrt{\frac{5}{3}} \quad (6.35a)$$

und

$$\ell := -2\sqrt{\frac{7}{3}} \quad (6.35b)$$

Damit erhalten die drei Koeffizientengleichungen (ohne $\overline{\nabla v}$ - Beiträge!) die Gestalt

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{a} + \underline{\Omega} \cdot \underline{a} + \underline{\nabla}_a \psi = 0 \quad . \quad (6.36)$$

Die vom Molekularfeldterm herstammenden Beiträge können dabei - in Analogie zu einer Kraft, die man aus einem Potential durch Gradientenbildung erhält - aus einer gemeinsamen skalaren Funktion ψ durch Ableitung gewonnen werden. Diese Funktion lautet explizit:

$$\begin{aligned} \psi(b_{41}, b_{42}, b_{49}) = & (10w + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{5}{14\pi}}) (b_{41}^2 + b_{42}^2 + b_{49}^2) \\ & + \beta w \left[\frac{2\sqrt{30}}{11 \cdot 13} b_{41}^3 + \frac{5 \cdot 32}{77 \cdot 13} \sqrt{\frac{3}{14}} b_{42}^3 + \frac{3\sqrt{30}}{11 \cdot 13} b_{41} b_{49}^2 \right. \\ & + \frac{6\sqrt{30}}{77 \cdot 13} b_{41} b_{42}^2 + \frac{45}{77 \cdot 13} \sqrt{\frac{14}{3}} b_{42} b_{49}^2 \\ & \left. + \left(\frac{10}{3 \cdot 11^2 \cdot 13 \cdot 21} + \frac{140}{3 \cdot 11 \cdot 13^2 \cdot 17} \right) \beta b_{41}^4 \right] \quad . \end{aligned} \quad (6.37)$$

Diese Gestalt von ψ ist natürlich nur im Rahmen der gemachten Näherungen gültig; Berücksichtigung zusätzlicher Beiträge in den $b_{1\gamma}$ - Gleichungen zieht dann auch eine Erweiterung des Ansatzes (6.37) nach sich.

A N H A N G

A.1) Ableitung der FOKKER-PLANCK-Gleichung aus einer LANGEVIN-Gleichung

Die zur Beschreibung des Bewegungszustandes eines Teilchens notwendigen Variablen seien x_i mit $i = 1, \dots, n$; abkürzend wird im folgenden $x = \{x_i\}$ verwendet. Die stochastischen Bewegungsgleichungen (LANGEVIN-Gleichungen) sind von der allgemeinen Gestalt

$$\dot{x}_i = f_i(x) + \sum_j g_{ij}(x) \xi_j(t), \quad (\text{A.1.1})$$

d.h. ein Teil der auf das BROWNSche Teilchen wirkenden Kräfte wird in einem makroskopischen Reibungsterm $f_i(x)$ untergebracht, der andere Teil, der die symmetrische Matrix g_{ij} enthält, wird als stochastische, fluktuierende Kraft interpretiert. Für diese Kräfte soll wie üblich

$$\langle \xi_i(t) \rangle = 0 \quad (\text{A.1.2})$$

und

$$\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (\text{A.1.3})$$

gelten, weshalb es sich aufgrund der δ -Korreliertheit ("weißes Rauschen") um einen MARKOFF-Prozeß handelt. Wie im Rahmen der Theorie der Stochastik gezeigt werden kann /50, 51/, führt die LANGEVIN-Gleichung zu folgender FOKKER-PLANCK-Gleichung für die Verteilungsfunktion $f(x, t)$:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \mu_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \mu_{ij} \right\} f(x, t) = 0. \quad (\text{A.1.4})$$

Dabei wurden die Bezeichnungen

$$\mu_i = f_i(x) + \frac{1}{2} \sum_{j,m} \frac{\partial g_{ij}}{\partial x_m} g_{mj} \quad (A.1.5)$$

und

$$\mu_{ij} = \sum_k g_{ik} g_{jk} \quad (A.1.6)$$

eingeführt.

Dieses "Rezept" läßt sich nun auf den Fall eines stäbchenförmigen Teilchens in einer Flüssigkeit anwenden, das durch den Einheitsvektor $\underline{u}$ längs der Stäbchenachse und den zu $\underline{u}$ senkrechten Anteil $\underline{\Omega}_\perp$ der Pekuliarwinkelgeschwindigkeit $\underline{\Omega}$, mit der es um seinen festgehaltenen Mittelpunkt rotieren kann, charakterisiert ist. Eine Zerlegung von $\underline{\Omega}$ in $\underline{\Omega}_\parallel$ und $\underline{\Omega}_\perp$ und getrennte Behandlung der beiden Beiträge erübrigt sich, da die Rotation um $\underline{u}$ in diesem Fall nicht relevant ist (vergleiche /52/). Die eigentliche Winkelgeschwindigkeit ist dann die Summe aus $\underline{\Omega}$ und der dem lokalen Gleichgewicht entsprechenden Winkelgeschwindigkeit

$$\underline{\omega} = \frac{1}{2} \nabla \times \underline{v} , \quad (A.1.7)$$

wo $\underline{v}$ die Geschwindigkeit des aufgeprägten Strömungsfeldes ist. Die Änderungsgleichungen für die Variablen $\underline{x}_1 = (\underline{u}, \underline{\Omega}_\perp)$ lauten hier (vergleiche HESS /21/):

$$\dot{\underline{u}} = (\underline{\omega} \times \underline{u}) + (\underline{\Omega}_\perp \times \underline{u}) \quad (A.1.8)$$

und

$$\dot{\underline{\Omega}}_\perp = - \tilde{\omega} \underline{\Omega}_\perp + \underline{I} + \tilde{\gamma} \underline{\xi}(t) . \quad (A.1.9)$$

Die Terme auf der rechten Seite von (A.1.9) bezeichnen der Reihe nach das Reibungsmoment, das "systematische" und das fluktuierende Drehmoment, denen das Teilchen ausgesetzt

ist. Mit

$$\mu_i = \begin{cases} (\underline{\omega} \times \underline{u}) + (\underline{\Omega}_\perp \times \underline{u}) & i = 1, 2, 3 \\ -\tilde{\omega}\underline{\Omega}_\perp + \underline{I} & i = 4, 5, 6 \end{cases} \quad (\text{A.1.10})$$

und

$$\mu_{ij} = \begin{cases} 0 & i = 1, 2, 3 \\ \tilde{\gamma}^2 \delta_{ij} & i = 4, 5, 6 \end{cases} \quad (\text{A.1.11})$$

liefert die eben beschriebene Vorgehensweise die zu (A.1.8, A.1.9) gehörige FOKKER-PLANCK-Gleichung für die Verteilungsfunktion:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \underline{\Omega}_\lambda} [(\underline{\omega} \times \underline{u})_\lambda + (\underline{\Omega}_\perp \times \underline{u})_\lambda] \\ - \frac{\partial}{\partial \underline{\Omega}_{\perp\lambda}} \left[(\tilde{\omega}\underline{\Omega}_{\perp\lambda} + \frac{1}{2} \tilde{\gamma}^2 \frac{\partial}{\partial \underline{\Omega}_{\perp\lambda}} - I_\lambda) f \right] = 0, \end{aligned} \quad (\text{A.1.12})$$

wobei die kartesischen Komponenten durch griechische Buchstaben bezeichnet werden und für doppelt vorkommende die Summationskonvention gelten soll.

Die reduzierte Verteilungsfunktion $\bar{f}(\underline{u}, t)$ - die Stäbchen sollen so dicht liegen, daß für jedes einzelne nur noch eine behinderte Rotation möglich ist - erhält man als

$$\bar{f}(\underline{u}, t) = \int d^2 \underline{\Omega}_\perp f(\underline{u}, \underline{\Omega}_\perp, t) \quad (\text{A.1.13})$$

aus $f(\underline{u}, \underline{\Omega}_\perp, t)$ durch Elimination der $\underline{\Omega}_\perp$ -Abhängigkeit; für die Mittelwerte bezüglich f wird die Notation

$$\langle \dots \rangle = \frac{\int \dots f(\underline{u}, \underline{\Omega}_\perp, t) d^2 \underline{\Omega}_\perp}{\bar{f}} \quad (\text{A.1.14})$$

eingeführt. Integration von (A.1.12) über $d^2\Omega_{\perp}$ liefert

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial t} + \underline{\omega} \cdot \underline{L} \bar{F} + \underline{L} \cdot \langle \underline{\Omega}_{\perp} \rangle \bar{F} = 0, \quad (\text{A.1.15})$$

dabei wird der in 2.2 besprochene Differentialoperator $\underline{L}$ benutzt. Multiplikation von (A.1.12) mit $\Omega_{\perp\mu}$ und anschließende Integration über $d^2\Omega_{\perp}$ führt auf

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \Omega_{\perp\mu} \rangle \bar{F} + \underline{\omega} \cdot \underline{L} \langle \Omega_{\perp\mu} \rangle \bar{F} + L_{\nu} \langle \Omega_{\perp\mu} \Omega_{\perp\nu} \rangle \bar{F} \\ + \tilde{\omega} \langle \Omega_{\perp\mu} \rangle \bar{F} - I_{\mu} \bar{F} = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.1.16})$$

In dieser Gleichung wurde erstmals eine Näherung, nämlich

$$\langle \Omega_{\perp\mu} \Omega_{\perp\nu} \rangle \approx \langle \Omega_{\perp\mu} \Omega_{\perp\nu} \rangle_0 = A \delta_{\mu\nu} \quad (\text{A.1.17})$$

mit

$$A = \frac{1}{2} \langle \Omega_{\perp}^2 \rangle_0 = \frac{k_B T}{\Theta_{\perp}} \quad (\text{A.1.18})$$

verwendet, wobei $\Theta_{\perp}$ das Trägheitsmoment bezüglich einer Drehachse senkrecht zu $\underline{u}$ und $\delta_{\mu\nu}$ der isotrope Tensor im Zweidimensionalen ist; man ersetzt also den Nichtgleichgewichtsmittelwert durch den Gleichgewichtsmittelwert (MAXWELLVERTEILUNG). Als letzte Näherung wird

$$\frac{d}{dt} \langle \Omega_{\perp\mu} \rangle = 0 \quad (\text{A.1.19})$$

angenommen, wo die substantielle Ableitung für den mitrotierenden Beobachter gemäß

$$\frac{d}{dt} := \frac{\partial}{\partial t} + \underline{\omega} \cdot \underline{L} \quad (\text{A.1.20})$$

aus zwei Anteilen zusammengesetzt ist. Dabei liegt die

Annahme schneller Relaxation ins lokale Gleichgewicht zugrunde.

Mit (A.1.19) erhält man aus (A.1.16)

$$\langle \underline{\Omega}_\perp \rangle \bar{f} = - \frac{1}{\underline{w}} [A \underline{\mathcal{L}} \bar{f} - \underline{I} \bar{f}] . \quad (\text{A.1.21})$$

Einsetzen von (A.1.21) in (A.1.15) liefert schließlich

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial t} + \underline{\omega} \cdot \underline{\mathcal{L}} \bar{f} - \frac{A}{\underline{w}} \underline{\mathcal{L}} \cdot [\underline{\mathcal{L}} \bar{f} - \frac{1}{A} \underline{I} \bar{f}] = 0 . \quad (\text{A.1.22})$$

Identifiziert man

$$\underline{w} := \frac{A}{\underline{w}} \quad (\text{A.1.23})$$

und spaltet $\underline{T}$ in zwei Anteile auf

$$\underline{I} \sim (\underline{I}_H + \underline{I}_U) , \quad (\text{A.1.24})$$

wobei $\underline{T}_H$ und $\underline{T}_U$ die durch (2.5, 2.10) gegebenen Drehmomente sind, die der Wirkung des Deformationsanteils der Scherströmung bzw. der der ausgerichteten Umgebung des Teilchens entsprechen, so sind (A.1.22) und die FOKKER-PLANCK-Gleichung (2.1) vollkommen identisch.

A.2) Deformations- und Molekularfeldterm in sphärischer Darstellung

Der von der Deformationswirkung der Strömung herrührende Term in der FOKKER-PLANCK-Gleichung lautet

$$-\alpha \omega \underline{\underline{L}} \cdot \{ [\underline{u} \times (\underline{u} \cdot \underline{\nabla v})] f \} = -\alpha \omega \underline{\underline{L}} \cdot \{ \underline{I}_H f \} . \quad (\text{A.2.1})$$

Die sphärischen Komponenten T_H^M des darin auftretenden Drehmoments $\underline{I}_H$ lassen sich nach den Methoden der Vektorkopplung /23/ gemäß

$$T_H^M = k \sum_m \sum_{m'} \sum_{m''} \sum_{M'} (1M', 1m | 1M) \quad (\text{A.2.2})$$

$$(1m'', 2m' | 1m) (\underline{\nabla v})_{2m'} Y_{1M'}(\underline{u}) Y_{1m''}(\underline{u})$$

aus den zugrundeliegenden Tensoren aufbauen. Das Produkt der beiden Kugelfunktionen in (A.2.2) wird in eine Doppelsumme von einzelnen Kugelfunktionen umgeschrieben

$$Y_{1M'}(\underline{u}) Y_{1m''}(\underline{u}) = \sum_{\bar{\ell}} \sum_{\bar{m}} \sqrt{\frac{9(2\bar{\ell}+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \bar{\ell} \\ M' & m'' & \bar{m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \bar{\ell} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Y_{\bar{\ell}\bar{m}}^* , \quad (\text{A.2.3})$$

wodurch zwei 3j-Symbole ins Spiel kommen. Der Ausdruck $\underline{I}_H f$, in den $f^* = f$ aus (3.1) eingesetzt ist, analog (A.2.3) wiederum zwei Y_{1m} zu einer Summe zusammengefaßt sind und anstelle der CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten 3j-Symbole verwendet werden, lautet dann:

$$\begin{aligned}
 & k \frac{9}{4\pi} \sum_{M'} \sum_m \sum_{m'} \sum_{m''} \sum_{\bar{L}} \sum_{\bar{m}} \sum_{\bar{L}} \sum_{\bar{M}} \sum_{\bar{L}} \sum_{\bar{m}} \left(\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ M' & m & M \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} 1 & 2 & 1 \\ m'' & m' & -m \end{matrix} \right) \cdot \\
 & \left(\begin{matrix} 1 & 1 & \bar{L} \\ M' & m'' & m \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} 1 & 1 & \bar{L} \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} \bar{L} & \bar{L} & \bar{L} \\ \bar{m} & \bar{m} & \bar{M} \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} \bar{L} & \bar{L} & \bar{L} \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right), \quad (A.2.4) \\
 & (\overline{\nabla v})_{2m', a_{\bar{L}\bar{m}}^Y \bar{L}\bar{M}} (2\bar{L}+1) \sqrt{(2\bar{L}+1)(2\bar{L}+1)} (-)^{-M-m''-m'}.
 \end{aligned}$$

Geschicktes Umordnen innerhalb der 3j-Symbole unter Ausnutzung der dafür gültigen Symmetrieeigenschaften sowie geeignetes Umbenennen von Summationsindizes erlaubt es /26/ mittels

$$\begin{aligned}
 & W(abcd;ef) \begin{pmatrix} c & a & f \\ \gamma & \alpha & \phi \end{pmatrix} = \\
 & \sum_{\beta} \sum_{\delta} \sum_{\epsilon} (-)^{f-e-\alpha-\delta} \begin{pmatrix} a & b & e \\ \alpha & \beta & \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d & c & e \\ \delta & \gamma & \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b & d & f \\ \beta & \delta & \phi \end{pmatrix} \quad (A.2.5)
 \end{aligned}$$

durch Einführung eines RACAH-Koeffizienten $W(\dots)$ die Zahl der Summationen um drei zu erniedrigen:

$$\begin{aligned}
 & k \frac{9}{4\pi} \sum_{m'} \sum_{\bar{L}} \sum_{\bar{m}} \sum_{\bar{L}} \sum_{\bar{M}} \sum_{\bar{L}} \sum_{\bar{m}} W(1121;1\bar{L}) (-)^{\bar{L}-m'} \\
 & \left(\begin{matrix} 2 & 1 & \bar{L} \\ m' & -M-m \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} \bar{L} & \bar{L} & \bar{L} \\ \bar{m} & \bar{m} & \bar{M} \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} 1 & 1 & \bar{L} \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} \bar{L} & \bar{L} & \bar{L} \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \quad (A.2.6) \\
 & (\overline{\nabla v})_{2m', a_{\bar{L}\bar{m}}^Y \bar{L}\bar{M}} (2\bar{L}+1) \sqrt{(2\bar{L}+1)(2\bar{L}+1)}.
 \end{aligned}$$

Auf diesen Ausdruck ist nun $\underline{\mathcal{L}}$ anzuwenden, was in sphärischer Darstellung durch

$$\underline{\mathcal{L}} \cdot (\underline{I}_H f) = \sum_M \underline{\mathcal{L}}_M (\underline{I}_H^M f)^* \quad (\text{A.2.7})$$

realisiert wird. Der Differentialoperator wirkt nur auf die einzige noch verbliebene Kugelfunktion und zwar in der durch (3.7) festgelegten Weise, so daß die M-Summation explizit ausgeführt drei Summanden ergibt:

$$\begin{aligned} & k \frac{2}{4\pi} \sum_m \sum_{\bar{\ell}} \sum_{\tilde{m}} \sum_{\tilde{\ell}} \sum_{\tilde{M}} \sum_{\tilde{\ell}} \sum_{\tilde{m}} W(1121; \ell 2) \begin{pmatrix} 1 & 1 & \bar{\ell} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\ell} & \tilde{\ell} & \tilde{\ell} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \cdot (\underline{\nabla v})_{2m}^* a_{\tilde{m}}^* (2\bar{\ell}+1) \sqrt{(2\tilde{\ell}+1)(2\tilde{\ell}+1)} (-)^{\bar{\ell}-m'} \begin{pmatrix} \bar{\ell} & \tilde{\ell} & \tilde{\ell} \\ m & \tilde{m} & \tilde{M} \end{pmatrix} \\ & \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 2 & 1 & \bar{\ell} \\ m & -1-\tilde{m} \end{pmatrix} [(\tilde{\ell}+\tilde{M})(\tilde{\ell}-\tilde{M}+1)]^{\frac{1}{2}} Y_{\tilde{\ell}, \tilde{M}-1}^* \right. \\ & - \begin{pmatrix} 2 & 1 & \bar{\ell} \\ m & 0-\tilde{m} \end{pmatrix} \tilde{M} Y_{\tilde{\ell}, \tilde{M}}^* \\ & \left. - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 2 & 1 & \bar{\ell} \\ m & 1-\tilde{m} \end{pmatrix} [(\tilde{\ell}-\tilde{M})(\tilde{\ell}+\tilde{M}+1)]^{\frac{1}{2}} Y_{\tilde{\ell}, \tilde{M}+1}^* \right\} . \end{aligned} \quad (\text{A.2.8})$$

Der Inhalt der geschweiften Klammer kann aber wieder komprimiert werden, da die von den sphärischen Komponenten des Operators $\underline{\mathcal{L}}$ erzeugten Vorfaktoren gerade die verschiedenen Ausprägungen ein und desselben CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten sind

$$\{ \dots \} = (-)^{\tilde{L}-\tilde{M}} \sqrt{\tilde{L}(\tilde{L}+1)(2\tilde{L}+1)} \quad (\text{A.2.9})$$

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \begin{pmatrix} 2 & 1 & \tilde{L} \\ m' & -m_2 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{L} & 1 & \tilde{L} \\ m_1 & m_2 & -\tilde{M} \end{pmatrix} Y_{\tilde{L}m_1}^* \quad .$$

Setzt man dies und den aus (3.14) bekannten Wert für den Vorfaktor k in (A.2.8) ein und wendet $\int .. Y_{\tilde{L}\tilde{m}} d^2u$ darauf an, so erhält man wegen der Orthonormalität der Y_{lm} :

$$\sum_{m'} \sum_{\tilde{m}} \sum_{\tilde{L}} \sum_{\tilde{M}} \sum_{m_2} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 2 \\ -m' & -m_2 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & \tilde{L} & \tilde{L} \\ -\tilde{m} & -\tilde{M} & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{L} & 1 & \tilde{L} \\ \tilde{m} & m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & \tilde{L} & \tilde{L} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2.10})$$

$$\cdot \sqrt{5} (-)^{\tilde{L}-M+\tilde{m}} (\overline{\nabla v})_{2m', a_{\tilde{L}\tilde{m}}} (2\tilde{L}+1) \sqrt{\tilde{L}(\tilde{L}+1)(2\tilde{L}+1)} \quad .$$

Es besteht nun abermals die Möglichkeit nach entsprechenden Vorkehrungen (A.2.5) anzuwenden, so daß nach Multiplikation mit $-w\alpha$ und einigen bequemen Umbenennungen letztlich

$$\alpha w \sqrt{5} \sum_{\tilde{L}} \sum_{\tilde{m}} \sum_{m'} \sqrt{\tilde{L}(\tilde{L}+1)(2\tilde{L}+1)} W(\tilde{L}1\tilde{L}2;\tilde{L}2) \quad (\text{A.2.11})$$

$$\cdot (2m', \tilde{L}\tilde{m} | \tilde{L}m) (20, \tilde{L}0 | \tilde{L}0) (\overline{\nabla v})_{2m', a_{\tilde{L}\tilde{m}}}$$

aus dem Deformationsterm in der FOKKER-PLANCK-Gleichung geworden ist.

Für den Molekularfeldterm

$$- w\beta \underline{L} \cdot \{ [\underline{u} \times (\underline{uuu} : \underline{a})] f \} = - w\beta \underline{L} \cdot \{ \underline{I}_U f \} \quad (\text{A.2.12})$$

geht man Schritt für Schritt genauso vor, deshalb werden nachfolgend nur noch die Zwischenergebnisse angegeben.

Vektorkopplung ergibt für die sphärischen Komponenten des Drehmoments $\underline{T}_U$

$$T_U^M = n \sum_m \sum_{m'} \sum_{m''} \sum_{M'} (1M', 1m | 1M) \cdot \quad (\text{A.2.13})$$

$$(3m', 4m'' | 1m) Y_{3m'}(\underline{u}) Y_{1M'}(\underline{u}) a_{4m''} \cdot$$

Der (A.2.6) entsprechende Ausdruck für $\underline{T}_U f$ lautet

$$\begin{aligned} & \frac{3\sqrt{21}}{4\pi} n \sum_{m''} \sum_{\tilde{L}} \sum_{\tilde{m}} \sum_{\tilde{L}} \sum_{\tilde{M}} \sum_{\tilde{L}} \sum_{\tilde{m}} W(1143; 1\tilde{L})(-)^{m''} \\ & \cdot \begin{pmatrix} 4 & 1 & \tilde{L} \\ m'' & -M & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{L} & \tilde{L} & \tilde{L} \\ \tilde{m} & \tilde{m} & \tilde{M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 & 1 & \tilde{L} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{L} & \tilde{L} & \tilde{L} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.2.14})$$

$$a_{4m''} a_{\tilde{L}\tilde{m}}^{\sim} Y_{\tilde{L}\tilde{M}}^{\sim} (2\tilde{L}+1) \sqrt{(2\tilde{L}+1)(2\tilde{L}+1)} \cdot$$

Anwendung des Differentialoperators liefert für das Skalarprodukt $\underline{L} \cdot (\underline{T}_U f)$ explizit

$$\begin{aligned}
 & n \frac{3\sqrt{21}}{4\pi} \sum_{m''} \sum_{\tilde{l}} \sum_{\tilde{m}} \sum_{\tilde{l}} \sum_{\tilde{M}} \sum_{\tilde{L}} \sum_{\tilde{m}} W(1143; 1\tilde{L}) \begin{pmatrix} 3 & 1 & \tilde{L} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{L} & \tilde{L} & \tilde{L} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 & \cdot a_{4m''} a_{\tilde{l}\tilde{m}}^* (2\tilde{L}+1) \sqrt{(2\tilde{L}+1)(2\tilde{L}+1)} \begin{pmatrix} \tilde{L} & \tilde{L} & \tilde{L} \\ m & m & \tilde{M} \end{pmatrix} \\
 & \{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 4 & 1 & \tilde{L} \\ -m''-1 & -m & \tilde{L} \end{pmatrix} [(\tilde{L}+\tilde{M})(\tilde{L}-\tilde{M}+1)]^{\frac{1}{2}} Y_{\tilde{L}, \tilde{M}-1}^* \\
 & - \begin{pmatrix} 4 & 1 & \tilde{L} \\ -m'' & 0 & -m \end{pmatrix} \tilde{M} Y_{\tilde{L}, \tilde{M}}^* \\
 & - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 4 & 1 & \tilde{L} \\ -m''-1 & -m & \tilde{L} \end{pmatrix} [(\tilde{L}-\tilde{M})(\tilde{L}+\tilde{M}+1)]^{\frac{1}{2}} Y_{\tilde{L}, \tilde{M}+1}^* \} .
 \end{aligned} \tag{A.2.15}$$

Nochmalige Verringerung der Zahl der Summationen durch Verwendung eines weiteren RACAH-Koeffizienten, Projektion und Multiplikation mit $-w\beta$ sowie Einsetzen von n aus (3.21) führt schließlich auf

$$\begin{aligned}
 & w\beta 3\sqrt{\frac{2}{7}} \sum_{\tilde{l}} \sum_{\tilde{m}} \sum_{m'} \sqrt{l(l+1)(2\tilde{l}+1)} W(l1\tilde{l}4; l4) \\
 & \cdot (4m', \tilde{l}\tilde{m} | lm)(40, \tilde{l}0 | l0) a_{4m'} a_{\tilde{l}\tilde{m}}
 \end{aligned} \tag{A.2.16}$$

für den Molekularfeldterm in der FOKKER-PLANCK-Gleichung.

A.3) Kugelflächenfunktionen für $l = 0, 1, 2, 3, 4, 6$

Die in dieser Arbeit verwendeten orthonormierten Kugelflächenfunktionen, die nach BETHE durch

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$$

definiert sind, lauten explizit:

i) $l = 0$:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

ii) $l = 1$:

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$$

$$Y_{1\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$$

iii) $l = 2$:

$$Y_{20} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$$

$$Y_{2\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm i2\varphi}$$

iv) l = 3:

$$Y_{30} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{4\pi}} (5\cos^2\vartheta - 3)\cos\varphi$$

$$Y_{3\pm 1} = \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{4\pi}} (5\cos^2\vartheta - 1)\sin\vartheta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{3\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2\vartheta \cos\vartheta e^{\pm i2\varphi}$$

$$Y_{3\pm 3} = \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} \sin^3\vartheta e^{\pm i3\varphi}$$

v) l = 4:

$$Y_{40} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} (35\cos^4\vartheta - 30\cos^2\vartheta + 3)$$

$$Y_{4\pm 1} = \pm \frac{3}{4} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (7\cos^2\vartheta - 3)\cos\vartheta \sin\vartheta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{4\pm 2} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{5}{8\pi}} (7\cos^2\vartheta - 1)\sin^2\vartheta e^{\pm i2\varphi}$$

$$Y_{4\pm 3} = \pm \frac{3}{4} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} \sin^3\vartheta \cos\vartheta e^{\pm i3\varphi}$$

$$Y_{4\pm 4} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{8\pi}} \sin^4\vartheta e^{\pm i4\varphi}$$

vi) l = 6:

$$Y_{60} = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{13}{4\pi}} (231\cos^6\vartheta - 315\cos^4\vartheta + 105\cos^2\vartheta - 5)$$

$$Y_{6\pm1} = -\frac{7}{8} \sqrt{\frac{39}{56\pi}} \sin\vartheta (33\cos^5\vartheta - 30\cos^3\vartheta + 5\cos\vartheta) e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{6\pm2} = \frac{7}{32} \sqrt{\frac{195}{28\pi}} \sin^2\vartheta (33\cos^4\vartheta - 18\cos^2\vartheta + 1) e^{\pm 2i\varphi}$$

$$Y_{6\pm3} = -\frac{1}{16} \sqrt{\frac{1365}{4\pi}} \sin^3\vartheta (11\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta) e^{\pm 3i\varphi}$$

$$Y_{6\pm4} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{91}{8\pi}} \sin^4\vartheta (11\cos^2\vartheta - 1) e^{\pm 4i\varphi}$$

$$Y_{6\pm5} = -\frac{3}{16} \sqrt{\frac{1001}{4\pi}} \sin^5\vartheta \cos\vartheta e^{\pm 5i\varphi}$$

$$Y_{6\pm6} = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{3003}{4\pi}} \sin^6\vartheta e^{\pm 6i\varphi}$$

A.4) Kubisch Harmonische für $l = 0, 2, 4, 6, 8$

Die nachfolgend aufgeführten Kubisch Harmonischen Funktionen sind definitionsgemäß Linearkombinationen von Kugelflächenfunktionen der gleichen Stufe l . Die von uns gewählte Normierung (4.5) steht in Einklang mit der von HÜLLER /31/ und unterscheidet sich von derjenigen, die VON DER LAGE und BETHE /16/ ursprünglich verwendet haben um einen Faktor $1/\sqrt{4\pi}$.

i) $l = 0$:

$$P_{01} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = Y_{00}$$

ii) $l = 2$:

$$P_{21} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left[z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2) \right] = Y_{20}$$

$$P_{22} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} (x^2 - y^2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} + Y_{2-2})$$

$$P_{23} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} yz = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{21} + Y_{2-1})$$

$$P_{24} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} zx = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{21} - Y_{2-1})$$

$$P_{25} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} xy = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2-2})$$

iii) 1 = 4:

$$P_{41} = \frac{5}{4} \sqrt{\frac{21}{4\pi}} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5})$$

$$= \sqrt{\frac{7}{12}} [Y_{40} + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{44} + Y_{4-4})]$$

$$P_{42} = \frac{7}{2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} [z^4 - \frac{1}{2}(x^4 + y^4) - \frac{6}{7} z^2 + \frac{3}{7}(x^2 + y^2)]$$

$$= \sqrt{\frac{5}{12}} [Y_{40} - \sqrt{\frac{7}{10}} (Y_{44} + Y_{4-4})]$$

$$P_{43} = \frac{21}{4} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} [x^4 - y^4 - \frac{6}{7}(x^2 - y^2)] = -\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{42} + Y_{4-2})$$

$$P_{44} = \frac{21}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} yz(x^2 - \frac{1}{7}) = \frac{i}{4} [Y_{41} + Y_{4-1} - \sqrt{7}(Y_{43} + Y_{4-3})]$$

$$P_{45} = \frac{21}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} zx(y^2 - \frac{1}{7}) = -\frac{1}{4} [Y_{41} - Y_{4-1} + \sqrt{7}(Y_{43} - Y_{4-3})]$$

$$P_{46} = \frac{21}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} xy(z^2 - \frac{1}{7}) = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{42} - Y_{4-2})$$

$$P_{47} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} yz(y^2 - z^2)$$

$$= i \sqrt{\frac{7}{16}} [Y_{41} + Y_{4-1} + \frac{1}{\sqrt{7}} (Y_{43} + Y_{4-3})]$$

$$P_{48} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} zx(z^2 - x^2)$$

$$= \sqrt{\frac{7}{16}} [Y_{41} - Y_{4-1} - \frac{1}{\sqrt{7}} (Y_{43} - Y_{4-3})]$$

$$P_{49} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} xy(x^2 - y^2) = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{44} - Y_{4-4})$$

iv) 1 = 6:

$$P_{61} = \frac{231}{8} \sqrt{\frac{26}{4\pi}} [x^2 y^2 z^2 + \frac{1}{22}(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}) - \frac{1}{105}]$$

$$= \sqrt{\frac{1}{8}} [Y_{60} - \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_{64} + Y_{6-4})]$$

$$P_{62} = \frac{11}{4} \sqrt{\frac{182}{4\pi}} \{z^6 - \frac{1}{2}(x^6 + y^6) - \frac{15}{11}[z^4 - \frac{1}{2}(x^4 + y^4)]$$

$$+ \frac{5}{11}[z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2)]\}$$

$$= \sqrt{\frac{7}{8}} [Y_{60} + \sqrt{\frac{1}{14}} (Y_{64} + Y_{6-4})]$$

$$P_{63} = \frac{11}{8} \sqrt{\frac{546}{2\pi}} [x^6 - y^6 - \frac{15}{11}(x^4 - y^4) + \frac{5}{11}(x^2 - y^2)]$$

$$= \sqrt{\frac{5}{32}} (Y_{62} + Y_{6-2}) + \sqrt{\frac{11}{32}} (Y_{66} + Y_{6-6})$$

$$P_{64} = \frac{33}{16} \sqrt{\frac{2730}{4\pi}} xy(z^4 - \frac{6}{11}z^2 + \frac{1}{33}) = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{62} - Y_{6-2})$$

$$P_{65} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{6006}{4\pi}} xy[x^4 + y^4 - \frac{5}{8}(x^2 + y^2)^2] = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{66} - Y_{6-6})$$

$$P_{66} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{30030}{4\pi}} [x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)] =$$

$$= \sqrt{\frac{11}{32}} (Y_{62} + Y_{6-2}) - \sqrt{\frac{5}{32}} (Y_{66} + Y_{6-6})$$

$$P_{67} = \frac{33}{4} \sqrt{\frac{91}{4\pi}} xy(x^2 - y^2)(z^2 - \frac{1}{11}) = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{64} - Y_{6-4})$$

v) 1 = 8:

$$P_{81} = \frac{65}{16} \sqrt{\frac{33 \cdot 17}{4\pi}} [x^8 + y^8 + z^8 - \frac{28}{5} x^2 y^2 z^2$$

$$- \frac{112}{65} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}) - \frac{7}{25}]$$

$$= \frac{\sqrt{33}}{8} Y_{80} + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{6}} (Y_{84} + Y_{8-4}) + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{65}{6}} (Y_{88} + Y_{8-8})$$

$$P_{82} = \frac{\sqrt{31}}{8} Y_{80} - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{77}{62}} (Y_{84} + Y_{8-4}) - \frac{1}{8} \sqrt{\frac{715}{62}} (Y_{88} + Y_{8-8})$$

$$P_{83} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{130}{93}} (Y_{84} + Y_{8-4}) - \sqrt{\frac{14}{93}} (Y_{88} + Y_{8-8})$$

$$P_{84} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{84} - Y_{8-4})$$

$$P_{85} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{88} - Y_{8-8})$$

$$P_{86} = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{82} - Y_{8-2})$$

$$P_{87} = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{86} - Y_{8-6})$$

A.5) Gleichungen für relevante b_{ly} im Nichtgleichgewicht

Bezugnehmend auf Gleichungssystem (6.26) wird für den i-ten Vorfaktor (solche, die Eins sind, werden dabei nicht mitgezählt) in der Gleichung für b_{kl} die Abkürzung $kl(i)$ verwendet, damit gilt z.B. $25(1) = 0.3$. Weiterhin werden eine Reihe von Ausdrücken definiert:

$$a = -\frac{25(2)}{25(1)}, \quad b = -\frac{25(3)}{25(1)}, \quad c = -\frac{25(4)}{25(1)}, \quad (A.5.1a)$$

$$\tau = 1 + \frac{\beta}{30} \sqrt{\frac{5}{14\pi}}, \quad (A.5.1b)$$

$$d = -\frac{46(1)}{\tau}, \quad e = -\frac{46(2)}{\tau}, \quad (A.5.1c)$$

$$f = -\frac{49(1)}{\tau}, \quad g = -\frac{49(2)}{\tau}, \quad (A.5.1d)$$

$$\alpha = 42(1)f + 42(2)b + 42(3)d, \quad (A.5.1e)$$

$$\beta = 42(1)g + 42(2)c + 42(3)e + \tau, \quad (A.5.1f)$$

$$h = -\frac{42(2)a}{\beta}, \quad i = -\frac{\alpha}{\beta}, \quad k = a + hc, \quad (A.5.1g)$$

$$l = b + ic, \quad m = eh, \quad n = d + ie, \quad (A.5.1h)$$

$$o = gh, \quad p = f + ig. \quad (A.5.1i)$$

Damit erhält man letztlich für die gesuchten Polynomkoeffizienten in (6.27)

$$A = 41(1)p + 41(2)l + 41(3)n + \tau + \quad (A.5.2a)$$

$$41(5) [kn + lm] + 2[41(7) hi + 41(8) mn + 41(9) op],$$

$$B = - [41(5) \, l \, n + 41(6) + 41(7) \, i^2 + 41(8) \, n^2 + 41(9) \, p^2] , \quad (A.5.2b)$$

$$C = 41(10) + 41(11) , \quad (A.5.2c)$$

$$D = 41(1) \, o + 41(2) \, k + 41(3) \, m + 41(5) \, km + 41(7) \, h^2 + 41(8) \, m^2 + 41(9) \, o^2 . \quad (A.5.2d)$$

Daneben sind die übrigen betrachteten $b_{1\gamma}$ durch

$$b_{25} = k + l x , \quad (A.5.3a)$$

$$b_{42} = h + i x , \quad (A.5.3b)$$

$$b_{46} = m + n x , \quad (A.5.3c)$$

$$b_{49} = o + p x \quad (A.5.3d)$$

als Funktion des Ordnungsparameters gegeben, der hier der Einfachheit halber mit x bezeichnet wird.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- /1/ L. E. Reichl "A Modern Course in Statistical
Physics", University of Texas
Press, Austin 1980
- /2/ K. G. Wilson Rev. Mod. Phys. 55, 583 (1983)
- /3/ S. Hess Z. Naturforsch. 35a, 69 (1980)
- /4/ A. C. Mitus, Phys. Lett. 87a, 179 (1982)
A. Z. Patashinskii
- /5/ M. J. Stephen, Rev. Mod. Phys. 46, 617 (1974)
J. Straley
- /6/ P. G. de Gennes "The Physics of Liquid Crystals",
Clarendon Press, Oxford 1974
- /7/ S. Hess Z. Naturforsch. 30a,
728, 1224 (1975)
- /8/ I. Pardowitz, Physica 100a, 540 (1980)
S. Hess
- /9/ D. R. Nelson, Phys. Rev. B24, 363 (1981)
J. Toner

- /10/ N. A. Clark, Nature **281**, 57 (1979)
A. Hurd,
B. J. Ackerson
- /11/ E. Dubois-Violette, J. Physique **41**, 369 (1980)
P. Peranski,
F. Rothen,
L. Strzelecki
- /12/ N. A. Clark, Phys. Rev. Lett. **50**, 1459 (1980)
B. J. Ackerson,
A. Hurd
- /13/ B. J. Ackerson, Phys. Rev. Lett. **46**, 123 (1981)
N. A. Clark
- /14/ S. Hess Z. Naturforsch. **31a**, 1034 (1976)
- /15/ W. Maier, Z. Naturforsch. **13a**, 564 (1958);
A. Saupe **14a**, 882 (1959); **15a**, 287 (1960)
- /16/ F. C. von der Lage, Phys. Rev. **71**, 612 (1947)
H. A. Bethe
- /17/ D. G. Bell Rev. Mod. Phys. **26**, 311 (1954)
- /18/ S. Hess, "Formeln zur Tensorrechnung",
W. Köhler Palm und Enke, Erlangen 1980
- /19/ A. Peterlin, Hand- u. Jahrbuch d. Chem. Phys.,
H. A. Stuart eds. A. Eucken and K. L. Wolf,
8 IB, Leipzig 1943

- /20/ V. N. Pokrovskii Sov. Phys. Uspekhi **14**, 737 (1972)
- /21/ S. Hess "Electro-Optics and Dielectrics
of Macromolecules and Colloids",
p. 321, ed. B. R. Jennings,
Plenum Press, New York 1979
- /22/ S. R. De Groot, "Grundlagen der Thermodynamik
P. Mazur irreversibler Prozesse",
BI Hochschultaschenbuch 162/162a,
Mannheim 1969
- /23/ A. R. Edmonds "Drehimpulse in der
Quantenmechanik",
BI Hochschultaschenbuch 53,
Mannheim 1964
- /24/ I. Pardowitz Dissertation, Univ. Erlangen, 1981
- /25/ J. Coope et al. J. Chem. Phys. **43**, 2269 (1965); J.
Math. Phys. **11**, 1003, 1591 (1970)
- /26/ D. M. Brink "Angular Momentum",
G. R. Satchler Clarendon Press, Oxford 1968
- /27/ K. M. Howell Tables of Wigner 9j-Symbols,
University of Southampton,
Southampton 1959
- /28/ A. P. Cracknell "Angewandte Gruppentheorie",
Vieweg und Sohn, Braunschweig 1971

- /29/ M. Belger,
L. Ehrenberg
"Theorie und Anwendung der
Symmetriegruppen",
B. G. Teubner, Leipzig 1981
- /30/ C. J. Bradley,
A. P. Cracknell
"The Mathematical Theory of
Symmetry in Solids",
Clarendon Press, Oxford 1972
- /31/ A. Hüller,
J. W. Kane
J. Chem. Phys. **61**, 3599 (1974)
- /32/ K. H. Hellwege
"Einführung in die Physik
der Atome", Heidelberger Tb. 2,
Berlin 1974
- /33/ Jahnke, Emde,
Lösch
Tafeln höherer Funktionen,
B. G. Teubner, Stuttgart 1966
- /34/ S. L. Altmann,
A. P. Cracknell
Rev. Mod. Phys. **37**, 19 (1965)
- /35/ K. Vogt
Dissertation, Univ. Tübingen, 1982
- /36/ S. Haussühl
"Kristallphysik", Physik-Verlag,
Weinheim 1983
- /37/ Institute of
Atomic Energy,
Academia Sinica
Tables of the Clebsch-Gordan-
Coefficients, Science Press,
Peking 1965

- /38/ T. Inoue Table of the Clebsch-Gordan-
Coefficients, Tokyo Tosho Co.,
Tokyo 1966
- /39/ ed. T. Ishidzu Tables of the Racah-Coefficients,
Pan-Pacific Press, Tokyo 1960
- /40/ A. F. Nikiforov,
V. B. Uvarov,
Y. L. Levitan Tables of Racah Coefficients,
Pergamon Press, Oxford 1965
- /41/ S. Hess "Die Theorie Flüssiger Kristalle",
Vorlesung SS 1980, unpublished
- /42/ C-p. Fan,
M. J. Stephen Phys. Rev. Lett. 25, 500 (1970)
- /43/ T. W. Stinson,
J. D. Litster Phys. Rev. Lett. 25, 503 (1970)
- /44/ S. Hess Z. Naturforsch. 31a, 1507 (1976)
- /45/ D. J. Evans,
H. J. Hanley,
S. Hess Physics Today 37, 26 (1984)
- /46/ N. Herdegen Diplomarbeit, Univ. Erlangen, 1981
- /47/ W. Schultz-
Piszachich "Tensoralgebra und -analysis",
B. G. Teubner, Leipzig 1977
- /48/ I. Pardowitz Diplomarbeit, Univ. Erlangen, 1978

- /49/ N. Herdegen, Physica **115a**, 281 (1982)
 S. Hess
- /50/ H. Kagermann "Stochastische Prozesse",
 Vorlesung WS 1979/80, unpublished
- /51/ R. L. Stratonovich "Topics in the Theory of
 Random Noise I",
 Gordon and Breach, New York 1963
- /52/ H. Kagermann, Physica **105a**, 271 (1981)
 W. E. Köhler,
 S. Hess

Herrn Prof. Dr. S. Hess danke ich für die Überlassung dieser vielseitig interessanten Arbeit und seine stets vorhandene Bereitschaft, zu ihrem Fortschritt beizutragen. Neben der vielfältigen Unterstützung und Förderung, die er mir zukommen ließ, sind besonders seine Toleranz und der weite Spielraum, den er mir gewährte, hervorzuheben.

Herrn Dr. habil. W. Köhler bin ich für seine Anteilnahme am Fortgang dieser Arbeit und die in zahlreichen Diskussionen gegebenen, wertvollen Anregungen und Hinweise sehr zu Dank verpflichtet.

Anerkennung verdienen außerdem meine Frau, die den Großteil der Schreibarbeiten erledigt hat, sowie unsere Sekretärin, Frau Herbst, die das Einfügen der Formeln besorgte.

LEBENS LAUF

Name: Nikolaus Dieter Herdegen

Geburtstag: 08.01.1955

Geburtsort: Uttenreuth, Kreis Erlangen

Eltern: Martin Herdegen und Ehefrau
Hedwig, geb. Kupfer

Beruf des Vaters: selbständiger Drogist

Beruf der Mutter: Drogistin

Familienstand: verheiratet seit dem 20.05.83
mit Elke Herdegen, geb. Helle

Schulbildung: Volksschule Uttenreuth von 1961-1965
Ohm-Gymnasium Erlangen von 1965-1974
Reifezeugnis vom 22.06.1974

Bundeswehr: Grundwehrdienst in Bayreuth und
Weiden/Opf. vom 01.07.1974 bis 30.09.1975

Studium: Physikstudium an der Universität Erlangen
vom 01.10.1975 bis 31.03.1981
Diplom-Vorprüfung in Physik am 03.11.1977
Diplom-Hauptprüfung in Physik am 06.05.1981

Seit 01.06.1981 wissenschaftl. Mitarbeiter
am Institut für Theoretische Physik
der Universität Erlangen-Nürnberg

Erlangen, 25.09.1984

Druck: Copy Center 2000
Obere Karlstraße 30
8520 Erlangen